

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040037

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C08F 20/00  
C08F 4/16  
C08F 4/629  
C08K 5/057  
C08K 5/17  
C08K 5/541  
C08K 5/56  
C08L 33/00  
C09D133/00  
C09J133/00  
C09K 3/10

(21)Application number : 11-216509

(71)Applicant : SOKEN CHEM &amp; ENG CO LTD

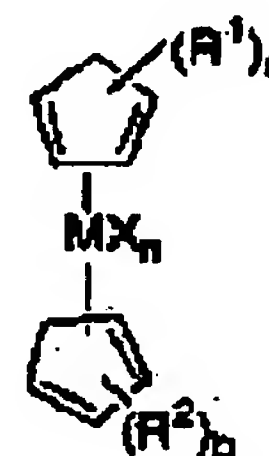
(22)Date of filing : 30.07.1999

(72)Inventor : OKAMOTO HIDEJI  
UENO HIROSHI**(54) REACTIVE ACRYLIC POLYMER, CURABLE ACRYLIC POLYMER, CURABLE COMPOSITION, CURED MATERIAL AND USE THEREOF**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new acrylic polymer in which polymer end groups are highly controlled by polymerizing an acrylic monomer in the presence of a metallocene catalyst and a thiol compound having at least one reactive silyl groups in the molecule and obtain a curable composition and a cured material from the above acrylic polymer and provide uses thereof.

**SOLUTION:** This reactive acrylic polymer is obtained by polymerizing an acrylic monomer having a polymerizable unsaturated bond in the presence of a metallocene compound represented by the formula [M is a metal of the genus 4A, 4B or 5A of the periodic table, chromium, ruthenium or the like; R1 and R2 are each an aliphatic hydrocarbon group, alicyclic hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group or silicon-containing group which may each be substituted, hydrogen atom, single bond or the like; (a) and (b) are each an integer of 1-4; X is a hydrocarbon group or a halogen atom; (n) is 0 or an integer of [(valence of the metal M)-2] and thiols having at least one reactive silyl group in the molecule. The polymer is characterized in that the residue S-R0 (R0 is a group having a reactive silyl group) obtained by leaving hydrogen atom from thiols having a reactive silyl group is bound to at least one end of the polymer. This curable acrylic polymer, this curable composition, this cured material and uses thereof are each formed from the above reactive polymer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.04.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

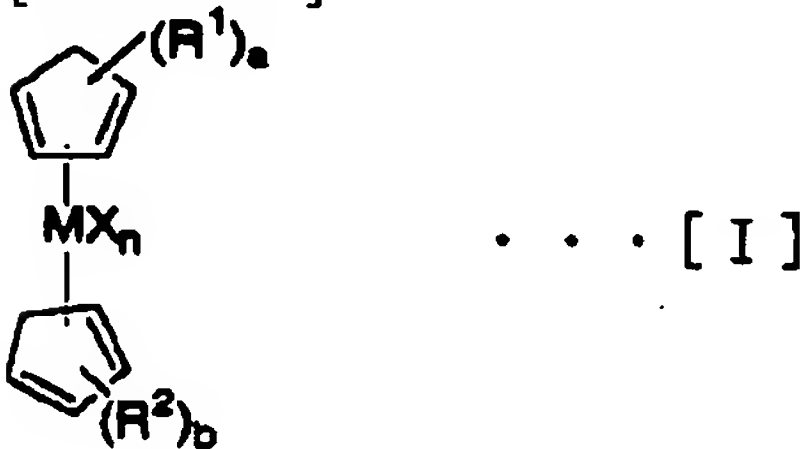
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Reactant acrylic polymer which comes to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule, and is characterized by for residue-S-R0 (however, for R0 to be a radical which has a reactant silyl radical) in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end of at least 1 to have joined together;

[Formula 1]



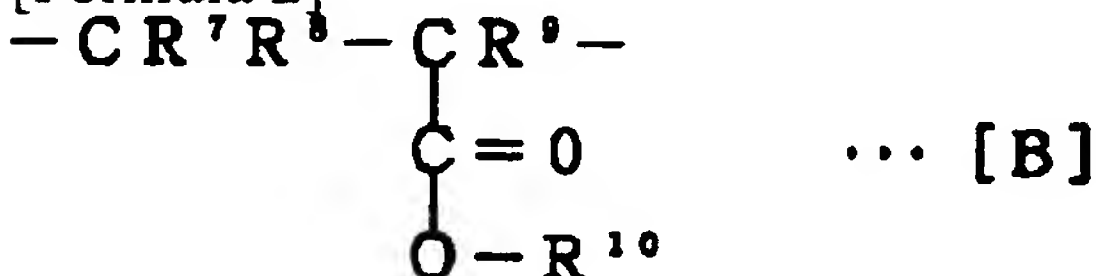
In [I], however the above-mentioned formula [I], M is a metal chosen from the group which consists of the metal of a periodic table 4A group, 4B group, and 5A group, chromium, and a ruthenium. R1 and R2 Independently also having a substituent, respectively and having a certain aliphatic hydrocarbon radical and a substituent A certain alicycle group hydrocarbon group, at least a kind of radical chosen from the group which it also becomes from a certain silicon content radical to also have a substituent and to have a certain aromatic hydrocarbon radical and substituent -- or It is either a hydrogen atom or single bond, and two membered-rings [ five ] in the compound by which R1 and R2 are jointly expressed with the above-mentioned formula [I] may be combined further. R1 or R2 which plurality adjoins may form cyclic structure jointly. Moreover, a and b independently, it is the integer of 1-4, and it is also a certain hydrocarbon group or a halogen atom that, as for X, a part of hydrogen atom [ at least ] is permuted by the halogen atom, and n is the integer of the valence -2 of 0 or Metal M, respectively --].

[Claim 2] The reactant acrylic polymer given in the 1st term of a claim characterized by R0 which is the radical which has said reactant silyl radical having at least one kind of reactant radical chosen from the group which consists of a hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, a chlorosilyl radical, and a BUOMO silyl radical.

[Claim 3] The reactant acrylic polymer given in the 1st term of a claim characterized by containing at least one kind of compound or the metal chosen from the group which said reactant acrylic polymer becomes from the metal contained to the compound expressed with the derivative and \*\* [I] of the compound expressed with the above-mentioned formula [I], and the compound expressed with this type [I].

[Claim 4] Reactant acrylic polymer given in the 1st term of a claim with which the principal chain of said reactant acrylic polymer is characterized by having the repeat unit expressed with a degree type [B] in 50 - 100% of the weight of an amount;

[Formula 2]



In [I], however the above-mentioned formula [B], R7-R9 express the alkyl group of a hydrogen atom, a

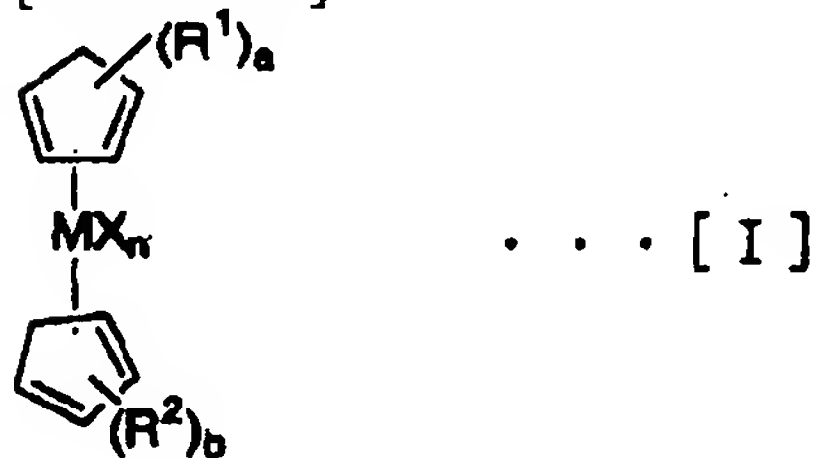
halogen atom, or carbon numbers 1-3 independently, respectively. R10 A hydrogen atom, an alkali-metal atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22 (you may have the side chain, even if this hydrocarbon group is a straight chain-like) Moreover, a part of hydrogen atom [ at least ] in the radical which forms the side chain of this hydrocarbon group or this hydrocarbon group A chlorine atom, a fluorine atom, the amino group of the 1st class, the amino group of the 2nd class, the amino group of the 3rd class, The amine salts radical of the 4th class, an amide group, an isocyanate radical, an alkylene oxide radical, A hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, At least one kind of polar group chosen from the group which consists of a chlorosilyl radical, a BUROMO silyl radical, and a glycidyl group, or you may permute by the reactant functional group, and this hydrocarbon group may have the double bond, and this hydrocarbon group may have cyclic structure further -- it is --].

[Claim 5] The reactant acrylic polymer given in the 1st term of a claim with which weight average molecular weight measured by the gel permeation chromatography about said reactant acrylic polymer is characterized by being within the limits of 1000-300000.

[Claim 6] The reactant acrylic polymer given in the 1st term of a claim with which the dispersion index (= number average molecular weight / weight average molecular weight) measured by the gel permeation chromatography is characterized by being within the limits of 1.2-3.0 about said reactant acrylic polymer.

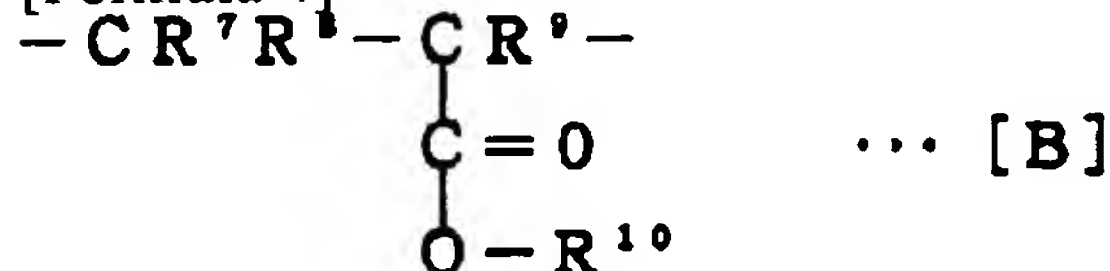
[Claim 7] Under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule It is the polymer of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond which carried out the polymerization. Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount Hardenability acrylic polymer characterized by having the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals in a molecule as repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits;

[Formula 3]



In [, however the above-mentioned formula [I], M is a metal chosen from the group which consists of the metal of a periodic table 4A group, 4B group, and 5A group, chromium, and a ruthenium. R1 and R2 Independently also having a substituent, respectively and having a certain aliphatic hydrocarbon radical and a substituent A certain alicycle group hydrocarbon group, at least a kind of radical chosen from the group which it also becomes from a certain silicon content radical to also have a substituent and to have a certain aromatic hydrocarbon radical and substituent -- or It is either a hydrogen atom or single bond, and two membered-rings [ five ] in the compound by which R1 and R2 are jointly expressed with the above-mentioned formula [I] may be combined further. R1 or R2 which plurality adjoins may form cyclic structure jointly. Moreover, a and b ]; that whose, as for X, a part of hydrogen atom [ at least ] is permuted by the halogen atom it is also a certain hydrocarbon group or a halogen atom and whose n it is the integer of 1-4 and is the integer of the valence -2 of 0 or Metal M independently, respectively

[Formula 4]



In [, however the above-mentioned formula [B], R7-R9 express the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-3 independently, respectively. R10 A hydrogen atom, an alkali-metal atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22 (you may have the side chain, even if this hydrocarbon group is a straight chain-like) Moreover, a part of hydrogen atom [ at least ] in the radical



which forms the side chain of this hydrocarbon group or this hydrocarbon group A chlorine atom, a fluorine atom, the amino group of the 1st class, the amino group of the 2nd class, the amino group of the 3rd class, The amine salts radical of the 4th class, an amide group, an isocyanate radical, an alkylene oxide radical, A hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, At least one kind of polar group chosen from the group which consists of a chlorosilyl radical, a BUROMO silyl radical, and a glycidyl group, or you may permute by the reactant functional group, and this hydrocarbon group may have the double bond, and this hydrocarbon group may have cyclic structure further -- it is --].

[Claim 8] The hardenability acrylic polymer given in the 7th term of a claim characterized by being at least one kind of reactant silyl radical chosen from the group which the reactant silyl radical which the repeat unit guided from said polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] has becomes from a hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, a chlorosilyl radical, and a BUROMO silyl radical.

[Claim 9] The hardenability acrylic polymer given in the 7th term of a claim with which weight average molecular weight measured by the gel permission chromatography about said hardenability acrylic polymer is characterized by being within the limits of 1000-300000.

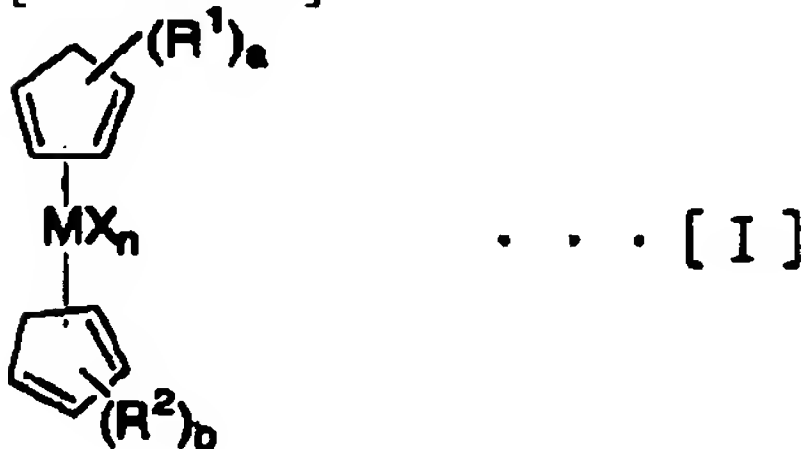
[Claim 10] The hardenability acrylic polymer given in the 7th term of a claim with which the disprson index (= number average molecular weight / weight average molecular weight) measured by the gel permission chromatography is characterized by being within the limits of 1.2-3.0 about said hardenability acrylic polymer.

[Claim 11] The hardenability acrylic polymer given in the 7th term of a claim characterized by the ability to harden with at least one kind of reaction accelerator catalyst chosen from the group which the above-mentioned hardenability acrylic polymer becomes from amines, a tin system metal catalyst, a titanium system metal catalyst, a bismuth system metal catalyst, and an aluminum system metal catalyst.

[Claim 12] The hardenability acrylic polymer given in the 7th term of a claim characterized by being what said hardenability acrylic polymer reacts with a silane coupling agent, and hardens.

[Claim 13] Under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which come to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and have a reactant silyl radical at the end of at least 1 Under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with reactant acrylic polymer; and/or the degree type [I] which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined, and a molecule Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which come to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount The hardenability acrylic polymer which has the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals in a molecule as repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits, Hardenability constituent characterized by becoming 1 intramolecular from a with a molecular weight of 50000 or less which has two or more reactant silyl radicals compound [C];

[Formula 5]

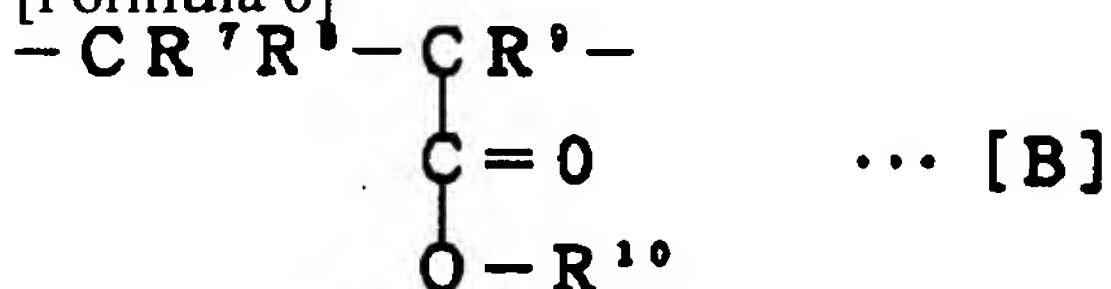


In [, however the above-mentioned formula [I], M is a metal chosen from the group which consists of the metal of a periodic table 4A group, 4B group, and 5A group, chromium, and a ruthenium. R1 and R2 Independently also having a substituent, respectively and having a certain aliphatic hydrocarbon radical and a substituent A certain alicycle group hydrocarbon group, at least a kind of radical chosen from the group which it also becomes from a certain silicon content radical to also have a substituent and to have a certain



aromatic hydrocarbon radical and substituent -- or It is either a hydrogen atom or single bond, and two membered-rings [ five ] in the compound by which R1 and R2 are jointly expressed with the above-mentioned formula [I] may be combined further. R1 or R2 which plurality adjoins may form cyclic structure jointly. Moreover, a and b ]; that whose, as for X, a part of hydrogen atom [ at least ] is permuted by the halogen atom it is also a certain hydrocarbon group or a halogen atom and whose n it is the integer of 1-4 and is the integer of the valence -2 of 0 or Metal M independently, respectively

[Formula 6]



In [, however the above-mentioned formula [B], R7-R9 express the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-3 independently, respectively. R10 A hydrogen atom, an alkali-metal atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22 (you may have the side chain, even if this hydrocarbon group is a straight chain-like) Moreover, a part of hydrogen atom [ at least ] in the radical which forms the side chain of this hydrocarbon group or this hydrocarbon group A chlorine atom, a fluorine atom, the amino group of the 1st class, the amino group of the 2nd class, the amino group of the 3rd class, The amine salts radical of the 4th class, an amide group, an isocyanate radical, an alkylene oxide radical, A hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, At least one kind of polar group chosen from the group which consists of a chlorosilyl radical, a BUROMO silyl radical, and a glycidyl group, or you may permute by the reactant functional group, and this hydrocarbon group may have the double bond, and this hydrocarbon group may have cyclic structure further -- it is --].

[Claim 14] The hardenability constituent given in the 13th term of a claim characterized by being at least one kind of radical chosen from the group to which the reactant silyl radical which a with a molecular weight of 50000 or less which has two or more reactant silyl radicals compound [C] has becomes said 1 intramolecular from a hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, a chlorosilyl radical, and a BUROMO silyl radical.

[Claim 15] The hardenability constituent given in the 13th term of a claim characterized by being what blends and stiffens at least one kind of reaction accelerator catalyst chosen from the group which said hardenability constituent becomes from amines, a tin system metal catalyst, a titanium system metal catalyst, a bismuth system metal catalyst, and an aluminum system metal catalyst.

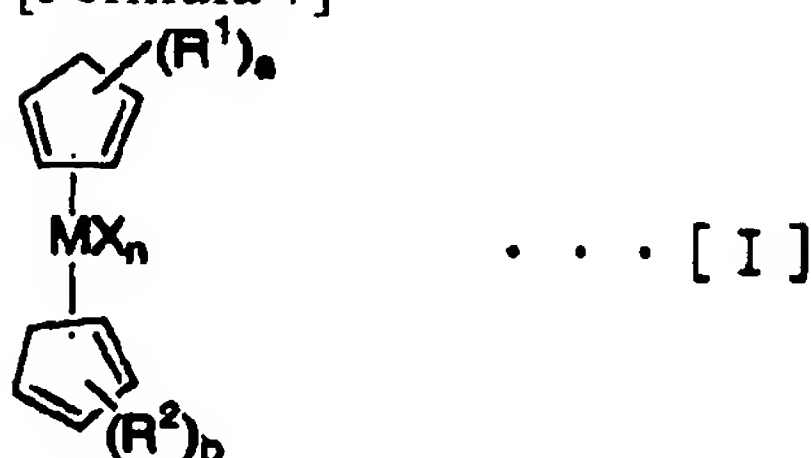
[Claim 16] The hardenability constituent given in the 13th term of a claim with which said hardenability constituent is characterized by containing a silane coupling agent as a with a molecular weight of 50000 or less which has two or more reactant silyl radicals in 1 intramolecular compound [C].

[Claim 17] The hardenability constituent of either the 13th term of a claim characterized by packing said hardenability constituent so that it may harden at the time of use thru/or the 17th term given in a term.

[Claim 18] Under existence of thiols with at least one reactant silyl radical, in the metallocene compound expressed with a degree type [I], and a molecule Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which come to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and have a reactant silyl radical at the end of at least 1 The reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined; under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule It is the polymer to which the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond was carried out. Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount As repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] In a molecule, one or more reactant silyl radicals In the metallocene compound expressed with hardenability acrylic polymer; and the degree type [I] which are characterized by having the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which it has in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits, and a molecule, at least one reactant silyl radical It comes to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond under existence of the thiols which it has. Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat

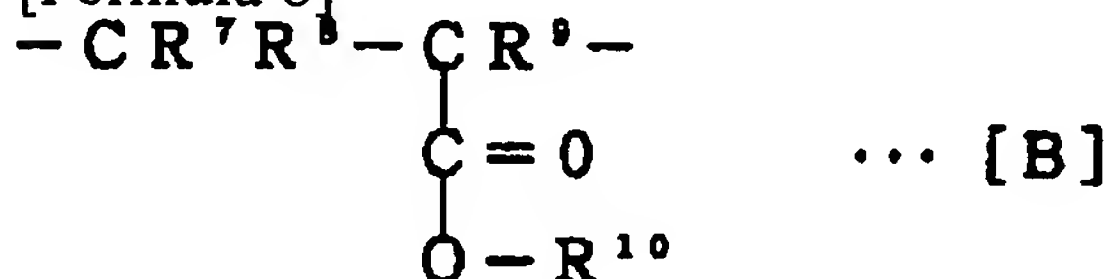
unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount The hardenability acrylic polymer which has the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals in a molecule as repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits, Hardening object characterized for at least one kind of polymer or the constituent chosen from the group which consists of a hardenability constituent which becomes 1 intramolecular from a with a molecular weight of 50000 or less which has two or more reactant silyl radicals compound [C] by self-condensation and/or coming to carry out condensation bridge formation;

[Formula 7]



In [, however the above-mentioned formula [I], M is a metal chosen from the group which consists of the metal of a periodic table 4A group, 4B group, and 5A group, chromium, and a ruthenium. R1 and R2 Independently also having a substituent, respectively and having a certain aliphatic hydrocarbon radical and a substituent A certain alicycle group hydrocarbon group, at least a kind of radical chosen from the group which it also becomes from a certain silicon content radical to also have a substituent and to have a certain aromatic hydrocarbon radical and substituent -- or It is either a hydrogen atom or single bond, and two membered-rings [ five ] in the compound by which R1 and R2 are jointly expressed with the above-mentioned formula [I] may be combined further. R1 or R2 which plurality adjoins may form cyclic structure jointly. Moreover, a and b ]; that whose, as for X, a part of hydrogen atom [ at least ] is permuted by the halogen atom it is also a certain hydrocarbon group or a halogen atom and whose n it is the integer of 1-4 and is the integer of the valence -2 of 0 or Metal M independently, respectively

[Formula 8]



In [, however the above-mentioned formula [B], R7-R9 express the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-3 independently, respectively. R10 A hydrogen atom, an alkali-metal atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22 (you may have the side chain, even if this hydrocarbon group is a straight chain-like) Moreover, a part of hydrogen atom [ at least ] in the radical which forms the side chain of this hydrocarbon group or this hydrocarbon group A chlorine atom, a fluorine atom, the amino group of the 1st class, the amino group of the 2nd class, the amino group of the 3rd class, The amine salts radical of the 4th class, an amide group, an isocyanate radical, an alkylene oxide radical, A hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, At least one kind of polar group chosen from the group which consists of a chlorosilyl radical, a BUROMO silyl radical, and a glycidyl group, or you may permute by the reactant functional group, and this hydrocarbon group may have the double bond, and this hydrocarbon group may have cyclic structure further -- it is --].

[Claim 19] The coating characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object given [ said ] in the 1-18th terms of a claim, and which contain any one sort of components as a principal component at least.

[Claim 20] Adhesives characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object given [ said ] in the 1-18th terms of a claim, and which contain any one sort of components as a principal component at least.

[Claim 21] The binder characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a

reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object given [ said ] in the 1-18th terms of a claim, and which contain any one sort of components as a principal component at least.

[Claim 22] The surface coating agent characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object given [ said ] in the 1-18th terms of a claim, and which contain any one sort of components as a principal component at least.

[Claim 23] The film characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object given [ said ] in the 1-18th terms of a claim, and which contain any one sort of components as a principal component at least.

[Claim 24] The sealing material characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object given [ said ] in the 1-18th terms of a claim, and which contain any one sort of components as a principal component at least.

[Claim 25] The macromolecule silane coupling agent characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object given [ said ] in the 1-18th terms of a claim, and which contain any one sort of components as a principal component at least.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to these applications at the hardenability constituents using the reactant acrylic polymer obtained by the polymerization using a new polymerization catalyst, hardenability acrylic polymers, and these constituents, and these hardening object lists.

[0002]

[Background of the Invention] A polymerization is possible for the polymerization nature compound which has an acrylic acid, a methacrylic acid, styrene, and a polymerization nature double bond like these derivatives from the former, for example under existence of a radical polymerization initiator by the emulsion-polymerization method, the suspension-polymerization method, the solution polymerization method, and the bulk-polymerization method. In this way, although the polymerization object obtained by the radical polymerization initiator is used for various applications, such as a Plastic solid, a binder, a coating, and fiber, the introductory location and the amount of functional groups of a reactant radical of a polymer which are obtained influence physical properties in many cases.

[0003] In these polymerization method, polymer molecular designs, such as control of polymerization reactions, such as a rate of polymerization and exoergic control, and molecular weight, molecular weight distribution, are performed by performing a polymerization using a radical polymerization initiator and usually adjusting suitably the amount used or classes, such as an organic solvent as polymerization temperature, the amount of radical polymerization initiators, and a radical chain transfer agent, and mercaptans, an alpha-methyl-styrene dimer. [, such as a monomer with a high chain transfer multiplier, or a dimer, ]

[0004] For this reason, it will have a partial saturation radical at the time of residue, such as a compound used as a radical polymerization initiator or a compound used as a chain transfer agent, and a solvent compound at the time of carrying out chain transfer, having combined the end of the polymer obtained, or carrying out disproportionation termination. That is, an end group will not fully be able to control the polymer obtained, but it will become the mixture of a polymer with various end groups.

[0005] For this reason, although the approach of using the radical polymerization initiator of one mass, the approach of using together the little radical polymerization initiator which makes two functional groups the same, and the chain transfer agent of a lot of mercaptans, etc. are adopted in order to fully control end group control and control of a polymerization reaction conventionally, control of polymer end group sufficient by any formula cannot be performed, or control of a polymerization reaction is difficult.

[0006] That is, in order to use a lot of radical polymerization initiators by the approach of 1, by-products other than the polymer which generation of heat at the time of a polymerization is large, and control of a reaction is difficult and needs from the side reaction of radical polymerization initiators or the badness of polymerization initiation effectiveness increase, and it is inefficient-like.

[0007] By the approach of 2), if addition adjustment of the radical polymerization initiator used as a positive catalyzer and the chain transfer agent which is negative catalysis is not performed, since a polymerization reaction will overrun recklessly or a polymerization reaction will deactivate conversely, in order to consider as a controllable polymerization reaction, it will become a complicated formula. And in end control of the polymer obtained, it is not enough. For this reason, as an ideal polymerization initiator for controlling the end of a polymer, polymerization initiation capacity is high, capacity, such as a chain transfer halt of a polymerization, is also still higher, and an efficient initiator is called for in a polymerization reaction.

[0008] Moreover, a bulk-polymerization method is considered to be most suitable from the view of excessive side reaction or an excessive by-product not coming out in a polymerization method. However, it

is very difficult for a polymerization reaction rate to be remarkably quick and to control this bulk-polymerization method by such bulk-polymerization method as a matter of fact generally. Moreover, the polymer generated by high temperature, without a rate of polymerization being uncontrollable will be in a condition with the unstable end group of a molecule by disproportionation termination, a low-molecular-weight object is formed, or branching-izing and gelation of a polymer tend to take place by the hydrogen drawing from the polymer which was being generated previously conversely etc. For this reason, it becomes difficult by generation of branching-izing of a polymer, a disproportionation termination end, etc. to design [ of the precise molecular structure ] that molecular designs, such as molecular weight of a polymer and molecular weight distribution, become difficult from the first. Furthermore, a gelation object may generate rapidly and in large quantities, and when the worst, there is even risk of explosion by the run away reaction. [0009] Also meanwhile, since styrene and a methyl methacrylate have the property that a rate of polymerization is comparatively slow, also according to the bulk polymerization, reaction control is possible and, as for the controlling method, examination is made for many years, for example. And in bulk polymerizations, such as such styrene and a methyl methacrylate, although a mercaptan may be used in order to control molecular weight and molecular weight distribution, the operation of the mercaptan used in this case is acting only as a chain transfer agent in a polymerization reaction, and uses addition of a polymerization initiator, or the heat initiation polymerization in an elevated temperature in polymerization initiation. For this reason, the compound of the polymerization initiator origin has combined with the polymer end, or, in the case of a heat initiation polymerization, the polymer which the compound of the peroxide origin of a polymer monomer combined with the end comes to be contained, and strict control of the compound combined with the end is not made to the polymer obtained at these reactions. Moreover, at the bulk-polymerization reaction using such a mercaptan, since the initiator remains in the system of reaction even if the mercaptan output rate under polymerization and the output rate of an initiator do not grow into uniform velocity but all mercaptans are consumed during a polymerization, homogeneity has that it is [ much ] difficult to control a reaction, and the monomer with which a bulk polymerization is presented also has a limit.

[0010] The polymerization method and polymerization catalyst for obtaining the polymer which fully controlled the end from such a reason, and the polymerization initiator are needed. By the way, although a catalyst changes with monomers which use a polymerization reaction, for example, a metallocene compound like titanocene as a polymerization catalyst of ethylene etc. is used, if it removes using this metallocene compound with a sensitizer in photopolymerization, most things for which this metallocene compound is used as a polymerization catalyst of monomers other than an alpha olefin are not known. In the photopolymerization constituent which contains in JP,9-5996,A the sensitizer which can carry out sensitization of a titanocene compound and this titanocene compound to the compound list which has at least one ethylene nature partial saturation double bond in which addition polymerization is possible as a photopolymerization initiation system, invention of the photopolymerization nature constituent with which this constituent contains heterocycle type thiol compounds further and which is a thing is indicated. There is no publication about the titanocene compound being used as a photopolymerization catalyst and using a titanocene compound as a catalyst of a bulk polymerization in invention currently indicated by this official report. Moreover, the heterocycle type thiol compounds indicated by this official report are light sensitizers.

[0011] Generally, in a metallocene compound like a titanocene compound, a sulfur content compound is a compound which reduces the catalysis of a metallocene compound, and it is very exceptional operation to use a sulfur content compound as a compound in which specific operation effectiveness like a light sensitizer as mentioned above is shown on the occasion of use of the metallocene compound as a catalyst. That is, generally a sulfur content compound is a compound which serves as catalyst poison to the metallocene compound as a catalyst, therefore that a sulfur compound is added by the system of reaction which makes a metallocene compound a catalyst is the combination which cannot usually be considered.

[0012]

[Objects of the Invention] This invention aims at offering the new acrylic polymer which controlled to altitude the polymer end group obtained by carrying out a polymerization using a metallocene catalyst and the thiols compound which has at least one or more reactant silyl radicals in a molecule, the hardenability constituent obtained from this acrylic polymer, hardening objects, and these applications.

[0013]

[Summary of the Invention] The reactant acrylic polymer of this invention under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule It is characterized by residue-S-R<sub>0</sub> (however, R<sub>0</sub> being a radical which has a reactant silyl



radical) in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which come to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and have a reactant silyl radical at the end of at least 1 having joined together.

[0014] The hardenability acrylic polymer of this invention under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule It is the polymer of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond which carried out the polymerization. Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount It is characterized by having the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals in a molecule as repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits.

[0015] The hardenability constituent of this invention under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which come to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and have a reactant silyl radical at the end of at least 1 Under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with reactant acrylic polymer; and/or the degree type [I] which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined, and a molecule Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which come to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount The hardenability acrylic polymer which has the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals in a molecule as repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits, It is characterized by becoming 1 intramolecular from a with a molecular weight of 50000 or less which has two or more reactant silyl radicals compound [C].

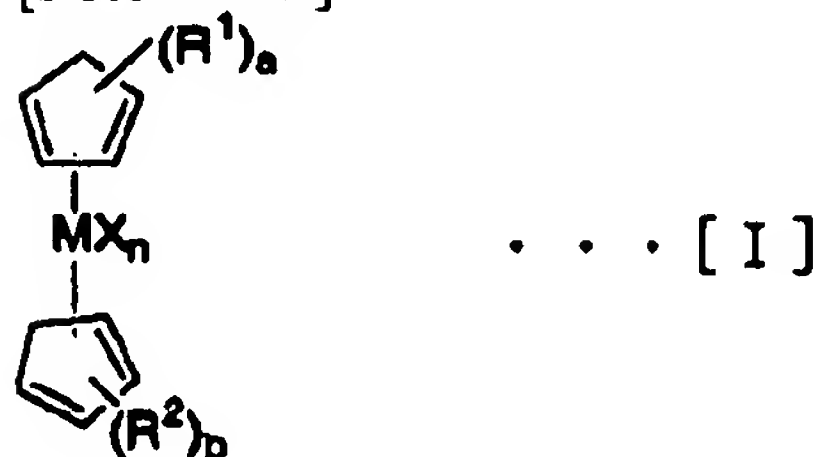
[0016] The hardening object of this invention under existence of thiols with at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I], and a molecule Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which come to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and have a reactant silyl radical at the end of at least 1 The reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined; under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with a degree type [I] and a molecule It is the polymer of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond which carried out the polymerization. Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount As repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] In a molecule, one or more reactant silyl radicals In the metallocene compound expressed with hardenability acrylic polymer; and the degree type [I] which are characterized by having the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which it has in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits, and a molecule, at least one reactant silyl radical It comes to carry out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond under existence of the thiols which it has. Residue-S-R0 in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end of at least 1 While having the repeat unit as which the principal chain of this reactant acrylic polymer is expressed in the following formula [B] including the reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined in 99 or less % of the weight of an amount The hardenability acrylic polymer which has the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals in a molecule as repeat units other than the repeat unit expressed with this type [B] in the amount of 1 - 50% of the weight of within the limits, At least one kind of polymer or the constituent



chosen from the group which consists of a hardenability constituent which becomes 1 intramolecular from a with a molecular weight of 50000 or less which has two or more reactant silyl radicals compound [C] is characterized by self-condensation and/or coming to carry out condensation bridge formation.

[0017]

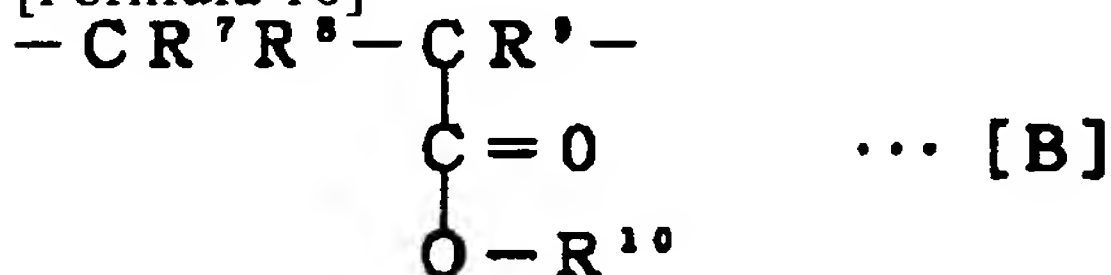
[Formula 9]



[0018] In the above-mentioned formula [I], M is a metal chosen from the group which consists of the metal of a periodic table 4A group, 4B group, and 5A group, chromium, and a ruthenium. However, R1 and R2 Independently also having a substituent, respectively and having a certain aliphatic hydrocarbon radical and a substituent A certain alicycle group hydrocarbon group, at least a kind of radical chosen from the group which it also becomes from a certain silicon content radical to also have a substituent and to have a certain aromatic hydrocarbon radical and substituent -- or It is either a hydrogen atom or single bond, and two membered-rings [ five ] in the compound by which R1 and R2 are jointly expressed with the above-mentioned formula [I] may be combined further. R1 or R2 which plurality adjoins may form cyclic structure jointly. Moreover, a and b Independently, it is the integer of 1-4, and it is also a certain hydrocarbon group or a halogen atom that, as for X, a part of hydrogen atom [ at least ] is permuted by the halogen atom, and n is the integer of the valence -2 of 0 or Metal M, respectively.

[0019]

[Formula 10]



[0020] In the above-mentioned formula [B], R7-R9 express the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-3 independently, respectively. However, R10 A hydrogen atom, an alkali-metal atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22 (you may have the side chain, even if this hydrocarbon group is a straight chain-like) Moreover, a part of hydrogen atom [ at least ] in the radical which forms the side chain of this hydrocarbon group or this hydrocarbon group A chlorine atom, a fluorine atom, the amino group of the 1st class, the amino group of the 2nd class, the amino group of the 3rd class, The amine salts radical of the 4th class, an amide group, an isocyanate radical, an alkylene oxide radical, A hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, At least one kind of polar group chosen from the group which consists of a chlorosilyl radical, a BUROMO silyl radical, and a glycidyl group, or you may permute by the reactant functional group, and this hydrocarbon group may have the double bond, and this hydrocarbon group may have cyclic structure further -- it is .

[0021] Furthermore, the coating of this invention, adhesives, a binder, the surface coating agent, the film, the sealing material, and the macromolecule silane coupling agent are characterized by the thing which is chosen from the group which consists of a reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, an aforementioned hardenability constituent, and an aforementioned hardening object and which contain one of components as a principal component at least. The acrylic polymer of this invention under existence of thiols with at least one reactant silyl radical in the metallocene system compound expressed with the above-mentioned specific formula [I], and a molecule The acrylic polymer which is a polymer obtained by carrying out the polymerization of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond, and was obtained in this way Residue-S-R0 (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have the reactant silyl radical used for the end of at least 1 of a molecule has joined together, and this residue has reactivity.

[0022] This reactant acrylic polymer may have the desirable thing which was guided from the above-mentioned acrylic monomer and which have a unit [B] repeatedly as a repeat unit which forms a principal chain, and may have repeat units other than this repeat unit [B] further. The residue in which the hydrogen

atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical has combined with the end of at least 1 of a molecule, and the acrylic polymer of this invention originates in this residue, and has reactivity. Furthermore, it comes to have a property that self-condensation of this acrylic polymer is carried out, or it reacts with a coupling agent etc. and it hardens good by carrying out the amount installation of specification of the repeat unit guided to intramolecular from the polymerization nature partial saturation monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals as repeat units other than the repeat unit expressed with a principal chain by the above-mentioned formula [B].

[0023] That is, this invention person found out that the polymerization object which has a good property could be obtained by using together a metallocene compound and the thiols which have a reactant silyl radical, as a result of repeating examination about the various polymerizations of an acrylic monomer. furthermore, in the polymer obtained by the various polymerizations which used as a catalyst a metallocene compound and the thiols which have a reactant silyl radical -S-R0 (R0 is the same semantics as the above --) which is the residue in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at some [ at least ] the molecule edges the following -- being the same -- it has joined together, the silyl radical which exists in this radical-S-R0 has reactivity to the curing agent, the active group and curing agent in the end of this polymer react, and the polymer of this invention is hardened. Such a property is used. The polymer of this invention, a hardenability constituent, and a resin hardening object it is independent -- it is -- combining -- for example, a binder, adhesives, and the vehicle for coatings -- The resin for primers, the binder for ink, cement and mortar, a metal, the covering coating resin on front faces of an inorganic material, such as glass, and sheet mold goods (a permeability sheet --) A protection sheet, a liner sheet, a vibration-deadening sheet, an imprint sheet, a modulated light sheet, an antistatic sheet, An electric conduction sheet, a care-of-health sheet, a noise insulation sheet, a protection-from-light sheet, a makeup sheet, a marking sheet, a fire-resistant sheet and film mold goods (marking, a protection film, and an ink fixing film --) As a laminate film, foam (hard, elasticity, half rigidity, fire retardancy), a reaction plasticizer, a plasticizer, a diluent, a compatibilizer, the silane coupling agent of a polymer mold, silica coating, and a middle raw material Raw materials for resin, such as a raw material for modified resin as the graft agent of silicon resin, a block agent, the modifier of silicone rubber, etc., and various block polymer as macromere Or the raw material for reforming, an additive and also a fiber modifier, a fiber finishing agent, A paper processing agent, a paper modifier, a surfactant, a distributed stabilizer, a dispersion medium, a solvent, a viscosity controlling agent, An adsorbent, a hair processing agent, the additive for toners, an electrification control agent, an antistatic agent, a low contraction agent, An antifogger, a stain proofing agent, a hydrophilic grant agent, an oleophilic grant agent, physic support, the support for agricultural chemicals, The compounding agent for cosmetics, lubricant, the additive for polymer alloys, a gel coat agent, the resin for FRP, The additive for FRP resin, the resin for artificial marbles, the resin additive for artificial marbles, UV and the raw material for the resin for impregnation casts, and EV hardening resin, a tackifier, and various binders (a magnetic-recording medium --) the object for casting, and baking -- the body and its function, glass fiber sizing material, and the urethane modifier for RIM -- The resin for glass laminates, a sound deadener, an insulator, the resin for demarcation membranes, a sound insulating material, acoustic material, Artificial leather, an artificial skin, synthetic leather, various industrial parts, daily necessities, the cast for toiletries, It can be used as acrylic silicone rubber, an acrylic silicone rubber modifier, an acrylic silicone foam modifier, a silicone rubber modifier, a silicone foam plasticizer, a silicone foam modifier, an acrylic rubber modifier, etc.

[0024]

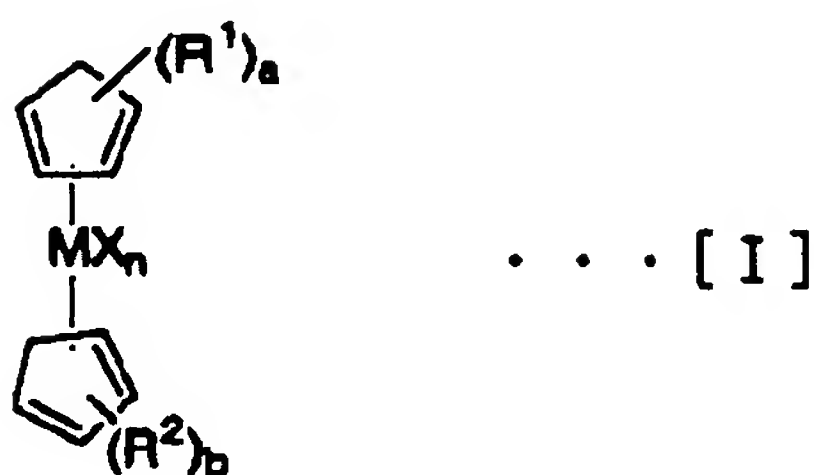
[Detailed Description of the Invention] Following reactant acrylic polymer, hardenability acrylic polymer, hardenability constituent, hardening objects, and these applications of this invention are explained concretely. The reactant acrylic polymer and hardenability acrylic polymer of this invention are a polymer which uses as a catalyst the thiols which have a reactant silyl radical for the metallocene compound and intramolecular which are expressed with a degree type [I], and is obtained by carrying out the polymerization of the polymerization nature unsaturated compound under existence of this catalyst. And the residue (-S-R0) in which the hydrogen atom was desorbed from the thiols which have the reactant silyl radical used for the end of at least 1 as a catalyst has combined with this polymer. Here, R0 is a radical which has a reactant silyl radical.

[0025] The organometallic compound used as a polymerization catalyst by this invention can be expressed with a degree type [I].

[0026]

[Formula 11]





[0027] However, in the above-mentioned formula [I], M is a metal chosen from the group which consists of the metal of a periodic table 4A group, 4B group, and 5A group, chromium, and a ruthenium. Specifically, M is titanium, a zirconium, chromium, a ruthenium, vanadium, palladium, tin, etc. Moreover, in a formula [I], R1 and R2 are either of at least a kind of radicals, the hydrogen atoms, or single bond which are independently chosen from the group which it also becomes from a certain silicon content radical to also have a substituent, to also have a certain aliphatic hydrocarbon radical and a substituent, to also have a certain alicycle group hydrocarbon group and a substituent, and to have a certain aromatic hydrocarbon radical and a substituent, respectively.

[0028] Furthermore, R1 or R2 which R1 and R2 may combine five membered-rings of these two individuals jointly, and plurality adjoins may form cyclic structure jointly. Moreover, in a formula [I], a and b are the integers of 1-4 independently, respectively, it is also a certain hydrocarbon group that, as for X, a part of halogen atom, such as chlorine, a bromine, and iodine, or hydrogen atom [ at least ] is permuted by the halogen atom, and n is the integer of the valence -2 of 0 or Metal M.

[0029] As an example of such an organometallic compound, dicyclopentadiene-Ti-dichloride, Dicyclopentadiene-Ti-screw phenyl, dicyclopentadiene-Ti-screw - 2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro FENI-1-IRU, Dicyclopentadiene-Ti-screw - 2, 3, 5, 6 - Tetrafluoro FENI-1-IRU, Dicyclopentadiene-Ti-screw - 2, 5, 6-trifluoro FENI-1-IRU, The dicyclopentadiene-Ti-screw -2, 6-difluoro FENI-1-IRU, The dicyclopentadiene-Ti-screw -2, 4-difluoro FENI-1-IRU, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-screw - 2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro FENI-1-IRU, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-screw - 2, 3, 5, 6-tetrafluoro FENI-1-IRU, The dimethylcyclopentadienyl-Ti-screw -2, 6-difluoro FENI-1-IRU, The dimethylcyclopentadienyl-Ti-screw -2, a titanocene compound like 6-difluoro-3-(pill-1-IRU)-FENI-1-IRU; Dicyclopentadienyl-Zr-dichloride, Dicyclopentadiene-Zr-screw phenyl, dicyclopentadiene-Zr-screw - 2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro FENI-1-IRU, Dicyclopentadiene-Zr-screw - 2, 3, 5, 6-tetrafluoro FENI-1-IRU, Dicyclopentadiene-Zr-screw - 2, 5, 6-trifluoro FENI-1-IRU, The dicyclopentadiene-Zr-screw -2, 6-difluoro FENI-1-IRU, Dicyclopentadiene-Zr-screw - 2 Four - Difluoro FENI-1-IRU, Dimethylcyclopentadienyl-Zr-screw - 2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro FENI-1-IRU, Dimethylcyclopentadienyl-Zr-screw - 2, 3, 5, 6-tetrafluoro FENI-1-IRU, The dimethylcyclopentadienyl-Zr-screw -2, 6-difluoro FENI-1-IRU, The dimethylcyclopentadienyl-Zr-screw -2, a zirconocene compound like 6-difluoro-3-(pill-1-IRU)-FENI-1-IRU; Dicyclopentadienyl-V-chloride, Bis-methylcyclopentadienyl-V-chloride, bis-pentamethylcyclopentadienyl-V-chloride, dicyclopentadienyl-Ru-chloride, dicyclopentadienyl-Cr-chloride, etc. can be mentioned. these organometallic compounds are independent -- it is -- it can be combined and used.

[0030] the polymerization nature unsaturated-compound 100 weight section which can use this organometallic compound in the usual amount of catalysts, and is specifically going to carry out a polymerization -- receiving -- usually -- the 1 - 0.001 weight section -- it is preferably used in the amount of the 0.01 - 0.005 weight section. Moreover, the thiols used with the above-mentioned organometallic compound by this invention are thiols which have a reactant silyl radical, and the thiols which usually have this reactant silyl radical are compounds expressed with following formula HS-R0.

[0031] R0 is a radical which has a silyl radical, and, specifically, can mention 3-mercapto propyl-trimethoxysilane, 3-mercapto propyl-triethoxysilane, 3-mercapto propyl-monomethyl dimethoxysilane, 3-mercapto propyl-monophenyl dimethoxysilane, 3-mercapto propyl-dimethyl mono-methoxysilane, 3-mercapto propyl-monomethyl diethoxysilane, 4-mercapto butyl-trimethoxysilane, and 3-mercapto butyl-trimethoxysilane here.

[0032] On the occasion of a reaction, a hydrogen atom is drawn out by the organometallic compound, -S-R0 radical arises, and the thiols which have such a reactant silyl radical are mainly considered to be introduced into the end of at least 1 of the polymer in which this radical is formed. And the activity which the introduced silyl radical has is held as it is, without the reactant silyl radical which did in this way and was introduced into the end of a polymer losing activity by this reaction.

[0033] When a hydrogen atom is desorbed from thiols HS-R0 which has such a reactant silyl radical, -S-R0



arises, and when this radical combines with a polymerization nature unsaturated compound and is activated, a polymerization begins. And the organometallic compound used by this invention draws out a hydrogen atom from thiols HS-R0 which has this reactant silyl radical, and it is used in order to activate the thiols which have a reactant silyl radical. therefore, having used independently the thiols which have a reactant silyl radical -- if -- the thiols in which conversion is remarkably low, namely, a polymerization nature unsaturated compound has a reactant silyl radical -- if independent, it does not react substantially. And are used in order that an organometallic compound may activate the thiols which mainly have a reactant silyl radical as mentioned above, and although it exists as the organometallic compound of the same structure as having used, i.e., a compound expressed with said formula [I], usually Since that part has combined with the thiols which have a reactant silyl radical, polymerization nature unsaturated compounds, and these derivatives, with advance of a reaction, this organometallic compound may decompose and a metal may contain it in the system of reaction.

[0034] The amount of the thiols used which have the above-mentioned reactant silyl radical can be suitably set up in consideration of the property of the polymer which it is going to obtain. That is, if the thiol concentration which has a reactant silyl radical in the system of reaction increases, the conversion per unit time amount will become high, and attainment conversion will also become high. Under the present circumstances, although the conversion per unit time amount will become high if the amount of an organometallic compound increases, it does not have big effect on attainment conversion. Moreover, although the amount of the organometallic compound used hardly affects it to the molecular weight of the polymer obtained, unless it uses this organometallic compound, a reaction does not advance effectively. Furthermore, if the amount of the thiols used is made [ many ], a rate of polymerization will become high. From such an inclination, in the catalyst of this invention, an organometallic compound acts in activation catalyst in the whole reaction, and it is thought that thiols have a polymerization initiation operation (it acts in polymerization initiation kind). Thus, in the catalyst of this invention, it is thought that the amount of the thiols used which have a reactant silyl radical serves as molecular weight and a \*\* rule of conversion.

[0035] therefore, the thiols which have an organometallic compound and a reactant silyl radical in order to advance a reaction smoothly and not to make a reaction overrun recklessly, although the amount of the thiols used which have a reactant silyl radical can be suitably set up in consideration of the molecular weight of the polymer which it is going to obtain, a rate of polymerization, etc. -- usually -- the mole ratio of 100:1-1:50000 within the limits -- it is preferably used by the mole ratio of 10:1-1:10000.

[0036] in addition, the thiols which whole-quantity addition of the thiols which have this reactant silyl radical can also be carried out at the time of reaction initiation, and have a reactant silyl radical -- the beginning -- in addition, after a request carries out a time amount reaction, additional addition of the thiols which have a reactant silyl radical further can also be carried out, and additional addition of both thiols and polymerization nature unsaturated compound who have a reactant silyl radical can also be carried out. Thus, conversion improves by additional addition of the thiols which have a reactant silyl radical, or additional addition with the thiols which have a reactant silyl radical, and a polymerization nature unsaturated compound.

[0037] Although the reactant acrylic polymer of this invention is obtained by making a polymerization nature unsaturated compound react using the organometallic compound expressed with the above-mentioned specific formula [I], and the thiols which have a reactant silyl radical It adds to the thiols which have this reactant silyl radical. In this invention Furthermore, ethyl mercaptan, butyl mercaptan, a hexyl mercaptan, Tertiary dodecyl mercaptan, normal dodecyl mercaptan, The alkyl thiols which do not have any functional groups other than thiol groups, such as an octyl mercaptan, Thiol compounds, such as aromatic series system thiols which do not have any functional groups other than thiol groups, such as phenyl mercaptan and benzyl mercaptan, the thiols which have a functional group besides thiol groups, such as beta-mercaptopropionic acid, mercaptoethanol, and a thiophenol, -- further It is also possible to use together the polyfunctional thiol compounds which esterified a TORICHIO glycerol and pentaerythritol in beta-mercaptopropionic acid, and a polymer mold thiol with the thiol group of activity like a polysulfide system polymer.

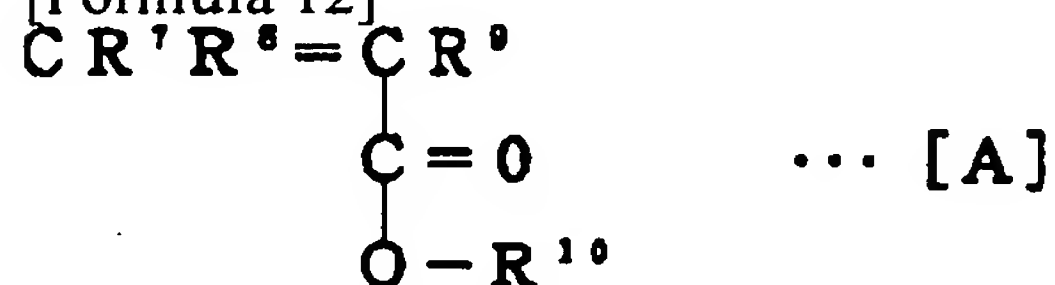
[0038] Furthermore, in this invention, a disulfide compound, a trisulfide compound, and a tetrasulfide compound can be used for the purpose of adjusting a rate of polymerization and a degree of polymerization in addition to the thiols which have the above-mentioned organometallic compound and the reactant silyl radical as a polymerization initiation catalyst. As an example of the disulfide compound used as a modifier which can be used here, a trisulfide compound, and a tetrasulfide compound Diethyl trisulfide, dibutyl tetrasulfide, diphenyl disulfide, Bis(2-hydroxyethyl) disulfide, bis(4-hydroxy butyl) tetrasulfide, Bis(3-

hydroxypropyl) trisulfide, bis(3-carboxy propyl) trisulfide, Bis(3-carboxy propyl) tetrasulfide, bis(3-propyltrimethoxysilane) disulfide, bis(3-propyl triethoxysilane) tetrasulfide, etc. can be mentioned. these sulfide compounds are independent -- it is -- it can be combined and used. the polymerization nature unsaturated-compound 100 weight section which can use such a sulfide compound for extent to which deactivation of the polymerization is not carried out in the polymerization of this invention, and is specifically going to carry out a polymerization -- receiving -- usually -- 50 - 0 weight section -- it is preferably used in the amount of the 20 - 0.005 weight section.

[0039] The principal chain which forms the reactant acrylic polymer of this invention is formed by carrying out the polymerization of the polymerization nature unsaturated compound which is indicated below. As an example of such a polymerization nature unsaturated compound, it is expressed with a degree type [A] and [A-1] - [A-2], and a polymerization nature unsaturated compound can be mentioned.

[0040]

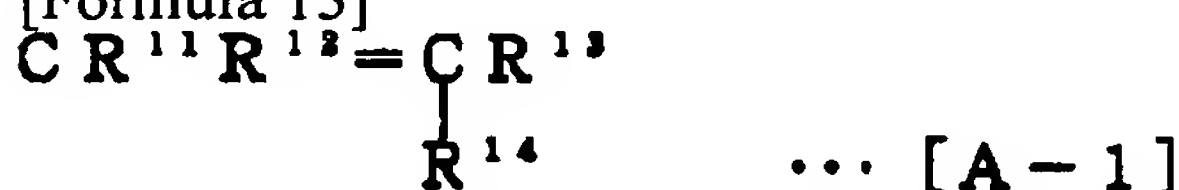
[Formula 12]



[0041] In the above-mentioned formula [A], R7-R9 express the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-3 independently, respectively. However, R10 A hydrogen atom, an alkali-metal atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22 (you may have the side chain, even if this hydrocarbon group is a straight chain-like) Moreover, a part of hydrogen atom [ at least ] in the radical which forms the side chain of this hydrocarbon group or this hydrocarbon group A chlorine atom, a fluorine atom, the amino group of the 1st class, the amino group of the 2nd class, the amino group of the 3rd class, The amine salts radical of the 4th class, an amide group, an isocyanate radical, an alkylene oxide radical, A hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, At least one kind of polar group chosen from the group which consists of a chlorosilyl radical, a BUROMO silyl radical, and a glycidyl group, or you may permute by the reactant functional group, and this hydrocarbon group may have the double bond, and this hydrocarbon group may have cyclic structure further -- it is . That is, as this example of R10, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, a cyclo alkenyl radical, an alkoxy group, and an alkyl ether radical can be mentioned. A part of hydrogen atom [ at least ] which constitutes this radical R10 may be permuted by the halogen atom, the sulfonic group, the glycidyl group, etc.

[0042]

[Formula 13]



[0043] However, in a formula [A-1], R11-R13 are the same semantics as said R7-R9, and R14 is one radical of a hydroxyl group, two -CO-NH, -CN radical, a glycidyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkenyl radical, a cyclo alkenyl radical, an aryl group, an allyl compound ether group, and an alkyl ether radical. A part of hydrogen atom [ at least ] which constitutes this radical R14 may be permuted by the halogen atom etc. Moreover, this radical R14 may be a radical which has the configuration unit guided from alkylene glycol, a methylol radical, and an alkoxy amide group.

[0044]

[Formula 14]



[0045] However, in a formula [A-2], R15 and R17 are the same semantics as said R7-R9, and R16 and R18 are one radicals of a carboxyl group, a hydroxyl group, two -CO-NH, -CN radical, a glycidyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkenyl radical, a cyclo alkenyl radical, and an aryl group independently, respectively. A part of hydrogen atom [ at least ] which constitutes these radicals R16 and R18 may be permuted by the halogen atom etc. Moreover, these radicals R16 and R18 may form cyclic structure in collaboration with two carbon atoms which R15 and R17 combined, and this cyclic structure may have



double association.

[0046] The compound shown below can be mentioned as an example of such a polymerization nature unsaturated compound. salt [, such as an acrylic acid and an acrylic-acid alkali-metal salt, ]; -- salt [, such as methacrylic acid and a methacrylic-acid alkali-metal salt, ]; -- a methyl acrylate -- An ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, butyl acrylate, acrylic-acid pentyl, Acrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid octyl, Acrylic-acid alkyl ester like acrylic-acid nonyl, acrylic-acid DESHIRU, and acrylic-acid dodecyl; Acrylic-acid phenyl, Acrylic-acid aryl ester like acrylic-acid benzyl; Acrylic-acid methoxy ethyl, Acrylic-acid ethoxyethyl, acrylic-acid propoxy ethyl, acrylic-acid butoxy ethyl, Acrylic-acid alkoxy alkyl like acrylic-acid ethoxy propyl; A methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, methacrylic-acid butyl, Methacrylic-acid pentyl, methacrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic-acid octyl, methacrylic-acid nonyl, methacrylic-acid DESHIRU, Methacrylic acid alkyl ester like methacrylic-acid dodecyl; Methacrylic-acid phenyl, Methacrylic-acid aryl ester like methacrylic-acid benzyl; Methacrylic-acid methoxy ethyl, Methacrylic-acid ethoxyethyl, methacrylic-acid propoxy ethyl, methacrylic-acid butoxy ethyl, Methacrylic-acid alkoxy alkyl like methacrylic-acid ethoxy propyl; The diacylic ester of ethylene glycol, The diacylic ester of a diethylene glycol, the diacylic ester of triethylene glycol, The diacylic ester of a polyethylene glycol, diacrylic acid ESUERU of propylene glycol, Diacrylic acid ESUERU of dipropylene glycol, diacylic ester of alkylene glycol like the diacylic ester (Pori) of tripropylene glycol; The dimethacrylate ester of ethylene glycol, The dimethacrylate ester of a diethylene glycol, the dimethacrylate ester of triethylene glycol, The diacylic ester of a polyethylene glycol, methacrylic acid ESUERU of propylene glycol, The dimethacrylate ester of dipropylene glycol, Like the dimethacrylate ester of tripropylene glycol JIMETA acrylic ester [ of alkylene glycol ]; (Pori) multiple-valued acrylic ester; like trimethylol propane thoria krill acid ester -- multiple-valued methacrylic ester; like trimethylol propane TORIMETA krill acid ester -- acrylonitrile; -- methacrylonitrile; -- vinyl acetate; -- Vinylidene chloride; Acrylic-acid-2-chloro ethyl, halogenation vinyl compound; like methacrylic-acid-2-chloro ethyl -- acrylic ester [ of alicyclic alcohol like acrylic-acid cyclohexyl ]; -- methacrylic ester [ of alicyclic alcohol like cyclohexyl methacrylate ]; -- 2-vinyl-2-oxazoline -- An oxazoline radical content polymerization nature compound like 2-vinyl-5-methyl-2-oxazoline and 2-isopropenyl-2-oxazoline; An acryloyl aziridine, A methacryloyl aziridine, acrylic-acid-2-aziridinyl ethyl, An aziridine radical content polymerization nature compound like methacrylic-acid-2-aziridinyl ethyl; Allyl glycidyl ether, Acrylic-acid glycidyl ether, methacrylic-acid glycidyl ether, Acrylic-acid glycidyl ether, acrylic-acid-2-ethyl glycidyl ether, An epoxy group content vinyl monomer like methacrylic-acid-2-ethyl glycidyl ether; Acrylic-acid-2-hydroxyethyl, Methacrylic-acid-2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, Monoester with an acrylic acid or a methacrylic acid, a polypropylene glycol, or a polyethylene glycol, A hydroxyl content vinyl compound like an addition product with lactone and acrylic-acid (meta)-2-hydroxyethyl; Fluorine permutation alkyl methacrylate ester, Fluorine-containing vinyl monomers, such as fluorine permutation acrylic-acid alkyl ester; (meta) Remove an acrylic acid. An itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, unsaturated carboxylic acid like a fumaric acid, These salts, these (part) ester compounds, and an acid anhydride; 2-KURORU ethyl vinyl ether, A reactant halogen content vinyl monomer like monochloroacetic acid vinyl; Methacrylamide, N-methylol methacrylamide, N-methoxy ethyl methacrylamide, An amide group content vinyl monomer like N-butoxy methyl methacrylamide; in a row A diene compound like ethyl DIN norbornene, an isoprene, pentadiene, a vinyl cyclohexene, a chloroprene, a butadiene, methylbutadiene, cyclobutadiene, and methylbutadiene.

[0047] In addition, the macro monomers which have a radical polymerization nature vinyl group at the monomer end which carried out the polymerization of the vinyl group can be illustrated (for example, a fluorine system monomer, a silicon content monomer, a macro monomer, styrene, silicon, etc.). these polymerization nature unsaturated compounds are independent -- it is -- it can be combined and used. In a reaction condition, although these polymerization nature unsaturated compounds may be liquids, may be solid-states and may be gases, it is desirable to use the monomer which is a liquid from the simplicity of actuation in the case of a reaction.

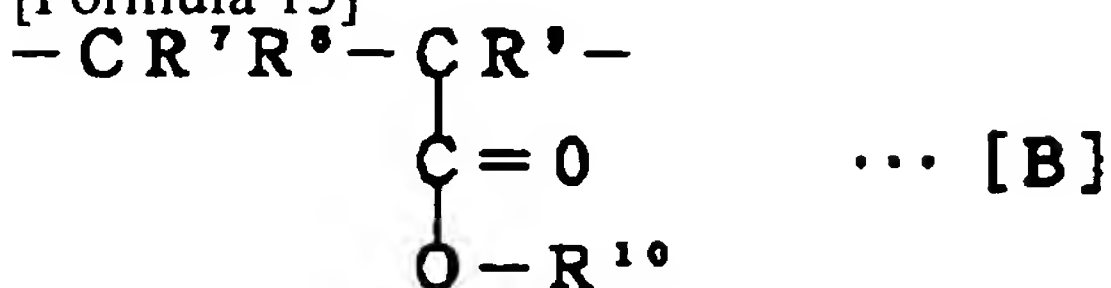
[0048] The polymer of this invention is a polymer obtained by the various polymerization methods of a polymerization nature unsaturated compound under existence of the catalyst for polymerizations which consists of an organometallic compound and thiols which have a reactant silyl radical, and -S-R0 in which the hydrogen combined with the sulfur atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical has combined it with the molecule end of at least 1. By carrying out the polymerization of the above polymerization nature unsaturated compounds, the repeat unit expressed for example, with a degree type [B] and [B-1] - [B-2] is formed into the principal chain corresponding to the polymerization nature unsaturated



compound to be used.

[0049]

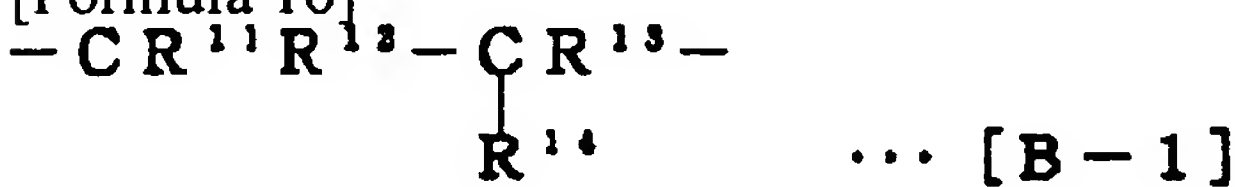
[Formula 15]



[0050] In the above-mentioned formula [B], R<sup>7</sup>-R<sup>9</sup> express the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-3 independently, respectively. However, R<sup>10</sup> A hydrogen atom, an alkali-metal atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22 (you may have the side chain, even if this hydrocarbon group is a straight chain-like) Moreover, a part of hydrogen atom [ at least ] in the radical which forms the side chain of this hydrocarbon group or this hydrocarbon group A chlorine atom, a fluorine atom, the amino group of the 1st class, the amino group of the 2nd class, the amino group of the 3rd class, The amine salts radical of the 4th class, an amide group, an isocyanate radical, an alkylene oxide radical, A hydroxy silyl radical, a methoxy silyl radical, an ethoxy silyl radical, a propoxy silyl radical, At least one kind of polar group chosen from the group which consists of a chlorosilyl radical, a BUROMO silyl radical, and a glycidyl group, or you may permute by the reactant functional group, and this hydrocarbon group may have the double bond, and this hydrocarbon group may have cyclic structure further -- it is . That is, as this example of R<sup>10</sup>, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, a cyclo alkenyl radical, an alkoxy group, and an alkyl ether radical can be mentioned. A part of hydrogen atom [ at least ] which constitutes this radical R<sup>10</sup> may be permuted by the halogen atom, the sulfonic group, the glycidyl group, etc.

[0051]

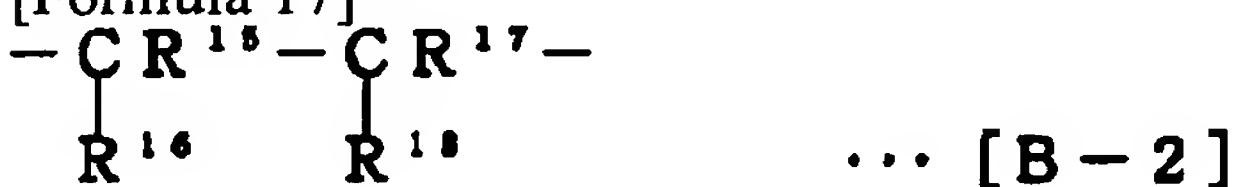
[Formula 16]



[0052] However, in a formula [B-1], R<sup>11</sup>-R<sup>13</sup> are the same semantics as said R<sup>7</sup>-R<sup>9</sup>, and R<sup>14</sup> is one radical of a hydroxyl group, two -CO-NH, -CN radical, a glycidyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkenyl radical, a cyclo alkenyl radical, an aryl group, an allyl compound ether group, and an alkyl ether radical. A part of hydrogen atom [ at least ] which constitutes this radical R<sup>14</sup> may be permuted by the halogen atom etc. Moreover, this radical R<sup>14</sup> may be a radical which has the configuration unit guided from alkylene glycol, an alkoxy silyl radical, an alkyl alkoxy silyl radical, a methylol radical, and an alkoxy amide group.

[0053]

[Formula 17]

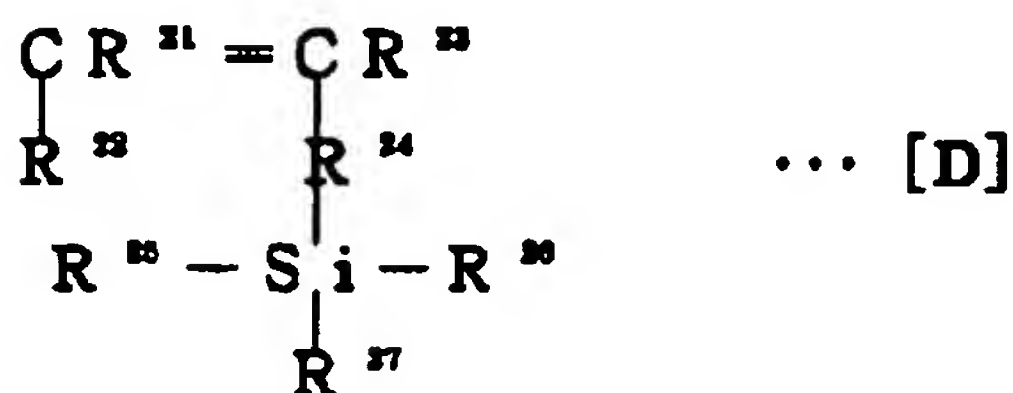


[0054] However, in a formula [B-2], R<sup>15</sup> and R<sup>17</sup> are the same semantics as said R<sup>7</sup>-R<sup>9</sup>, and R<sup>16</sup> and R<sup>18</sup> are one radicals of a carboxyl group, a hydroxyl group, two -CO-NH, -CN radical, a glycidyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkenyl radical, a cyclo alkenyl radical, and an aryl group independently, respectively. A part of hydrogen atom [ at least ] which constitutes these radicals R<sup>16</sup> and R<sup>18</sup> may be permuted by the halogen atom etc. Moreover, these radicals R<sup>16</sup> and R<sup>18</sup> may form cyclic structure in collaboration with two carbon atoms which R<sup>15</sup> and R<sup>17</sup> combined, and this cyclic structure may have double association.

[0055] Moreover, it can face manufacturing the reactant acrylic polymer of this invention, and copolymerization of the polymerization nature partial saturation monomer [D] which has a reactant silyl radical can be carried out. The polymerization nature partial saturation monomer [D] which has the reactant silyl radical used here can be expressed for example, with a degree type.

[0056]

[Formula 18]

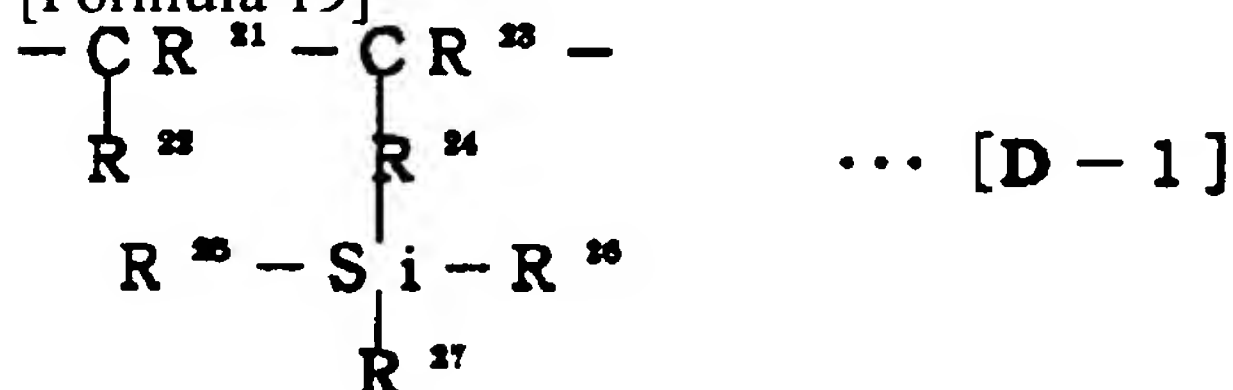


[0057] However, in the above-mentioned formula, R21 and R23 are the same semantics as said R7-R9, and R22 is one of the radicals or atoms of a hydrogen atom, a halogen atom, -CN radical, a glycidyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkenyl radical, a cyclo alkenyl radical, an aryl group, an allyl compound ether group, an alkyl ether radical, an alkoxy silyl radical, and an alkyl alkoxy silyl radical. A part of hydrogen atom [ at least ] which constitutes this radical when this radical R22 is radicals other than a hydrogen atom and a halogen atom may be permuted by the halogen atom etc. Moreover, this radical R22 may be a radical which has the configuration unit guided from alkylene glycol, an alkoxy silyl radical, an alkyl alkoxy silyl radical, a methylol radical, and an alkoxy amide group. Moreover, R24 is a divalent radical or single bond, such as -CO-O-, -CH2-, -C2H4-, -CO-O-C2H4-, and -CO-O-C2H4-O-. Furthermore, R25, R26, and R27 are an alkyl group, an alkoxy group, a hydrogen atom, or a halogen atom independently, respectively.

[0058] By carrying out copolymerization of the compound expressed with the above-mentioned formula [D], the repeat unit expressed with a degree type [D-1] is introduced into a principal chain.

[0059]

[Formula 19]



[0060] However, in the above-mentioned formula [D-1], R21-R27 are the semantics same in the above-mentioned formula [D]. As for the repeat unit expressed with the above-mentioned formula [D-1] by the principal chain of the reactant acrylic polymer of this invention, it is desirable to be introduced in 1 - 50% of the weight of the amount into [ all ] a repeat unit, and especially the thing introduced in further 5 - 30% of the weight of the amount is desirable (this rate of installation is a monomer reduced property). While this reactant acrylic polymer comes to have self-reaction hardenability by introducing a unit [D-1] repeatedly in such an amount, it can react, for example with alkoxy metals, such as a silane coupling agent with a reactant alkoxy silyl radical, a silanol compound, and tetra-ethoxy titanium, metal chelation objects, such as metal alcoholate, and a resin constituent with an alkoxy silyl radical like silicone resin, and a hardening object can be formed good. In addition, after it can introduce the repeat unit expressed with the above-mentioned formula [D-1] by using a compound [D] and also it prepares an acrylic polymer, it can be introduced also by making the compound which has a reactant silyl radical, and the obtained acrylic polymer react.

[0061] As an example of the monomer [D] which can form the repeat unit expressed with the above formulas [D-1] Vinyltrimetoxysilane, gamma-vinyl-monochloro dimethoxysilane, The vinyl compound monomer by which the reactant silyl radical was directly introduced into vinyl groups, such as gamma-vinyl-trichlorosilane and a gamma-vinyl-dichloro-monomethyl silane; Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl monomethyl dimethoxysilane, The acrylic monomer by which the reactant silyl radical is introduced into reactant high (meta) acryloyl radicals, such as gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane; further The polymerization nature monomer by which the reactant silyl radical is introduced into the compound with a polymerization nature partial saturation radical like allyl compound trimethoxysilane and trimethoxysilylpropyl allylamine can be mentioned.

[0062] The above-mentioned reactant acrylic polymer, especially the hardenability acrylic polymer which has the repeat unit expressed with the above-mentioned formula [D-1] can be manufactured by carrying out the polymerization (\*\*) of the above-mentioned polymerization nature unsaturated compound to the bottom of existence of the thiols which have the compound and the reactant silyl radical which are expressed with a formula [I]. Although this reaction can be performed irrespective of the existence of a solvent and a dispersion medium, the polymerization of the field of the stability of a reactant silyl radical to a non-

drainage system is suitable.

[0063] The conditions which this polymerization reaction is usually performed in an inert gas ambient atmosphere, and are performed by the usual radical polymerization method can be used. Therefore, activated gas like oxygen does not exist in this polymerization system of reaction. As inert gas used here, nitrogen gas, argon gas, gaseous helium, and carbon dioxide gas can be mentioned. In addition, this invention is a polymer which is obtained by carrying out the polymerization of the polymerization nature unsaturated compound as mentioned above to the bottom of existence with a specific organometallic compound and the thiols which have a reactant silyl radical and which the residue (-S-R0) in which the hydrogen atom combined with the sulfur atom was desorbed from the thiols which have a reactant silyl radical at the end (in the cases of many almost all ends of a polymer) of at least 1 has combined.

[0064] Although the catalyst for polymerizations which consists of an organometallic compound expressed with the above-mentioned formula [I] used as a catalyst in this polymerization and thiols which have a reactant silyl radical can be used in the usual amount of catalysts The organometallic compound expressed with a formula [I] 0.0000001-0.0001 mols usually to the one mol of the partial saturation radical mol number of the above-mentioned polymerization nature unsaturated compounds preferably It doubles with the number of mols of the thiols which have the reactant silyl radical to be used, and it is used so that the mole ratio of an organometallic compound and the thiols which have a reactant silyl radical may be set to 10:1-1:10000. 0.00001-0.7 mols of thiols which have a reactant silyl radical are usually preferably used within the limits of 0.0001-0.5 mols.

[0065] such a polymerization reaction -- the class of polymerization nature unsaturated compound -- heating or warming -- although it can also carry out downward, and it can also carry out, cooling, as for this polymerization reaction temperature, it is desirable to set up within the limits of 0-150 degrees C, and especially the thing to set up within the limits of further 25-120 degrees C is desirable. Stability can be advanced by setting polymerization reaction temperature as above-mentioned within the limits, without making a reaction overrun recklessly. Although based also on the activity of the partial saturation radical of the polymerization nature unsaturated compound to be used, when the polymerization nature unsaturated compound of an acrylic ester system with comparatively high polymerization nature is used and reaction temperature is made into 0 degree C or less, the activity as a catalyst of the thiols which have the organometallic compound which expresses with a formula [I], and a reactant silyl radical becomes low, time amount required in order to attain sufficient conversion becomes long, and effectiveness is bad.

Furthermore, sufficient conversion can be attained, if it is conditions 25 degrees C or more even when a compound with low polymerization activity is used like a styrene mold unsaturated compound.

[0066] Moreover, when reaction temperature is made into 150 degrees C or more, the danger of the run away reaction by generation of heat remarkable during a polymerization reaction arises. A smooth advance of a reaction can be maintained without making a reaction overrun recklessly by setting up polymerization temperature with 120 degrees C or less. In the polymerization of this invention, although reaction time can be suitably set up in consideration of conversion, molecular weight, etc., as for reaction time, it is usually desirable on the conditions above, for example to set up within the limits of 2 - 8 hours preferably for 2 to 12 hours.

[0067] This polymerization reaction can lower the temperature of a reactant and can stop it by adding polymerization reaction halt agents, such as a benzoquinone, still more preferably. By performing a polymerization as mentioned above, the polymer of 60% or more of conversion is usually obtained preferably 40% or more. moreover, the weight average molecular weight (Mw) measured about the obtained polymer using gel permeation chromatography (GPC) -- usually -- 500-1 million -- desirable -- within the limits of 1000-300000 -- it is -- number average molecular weight (Mn) -- usually -- 500-1 million -- it is within the limits of 1000-100000 preferably. moreover, a disprsn index (= number average molecular weight / weight average molecular weight) -- usually -- 1.02-9.0 -- it is within the limits of 1.2-3.0 preferably.

[0068] It intermingles the organometallic compound, in not establishing a deashing process especially into the polymer obtained by carrying out a polymerization using the polymerization catalyst of this invention. Moreover, the sulfur content radical guided from the used thiols has combined with a part of end [ at least ] of the molecule of the polymer obtained. That is, although the thiols which have a reactant silyl radical are used as a polymerization initiation kind in the polymerization using the above catalysts, if the thiols which usually have these reactivity silyl radical are independent, they do not have the activity as a polymerization initiation kind. However, when the organometallic compound expressed with a formula [I] is used, the thiol group which has the reactant silyl radical which may be guided from the thiol compounds which have a



reactant silyl radical serves as active species in which polymerization initiation is possible according to an organic metal catalyst, and can serve as an initiation kind to a monomer. For this reason, when the amount of the thiols which have a reactant silyl radical to the amount of monomers in this reaction increases, the conversion per unit time amount improves. And the sulfur content radical guided from the thiols which have the used reactant silyl radical will combine with the polymerization initiation end of the polymer obtained. However, the thiols which have the reactant silyl radical used here are acting also as a chain transfer agent besides acting as a polymerization initiation kind, and molecular weight (polymerization degree) and conversion are greatly influenced by the amount of the thiols which have a reactant silyl radical. It can be guessed to guess from these phenomena that advance and a halt of the polymerization in this reaction are a radical polymerization. Moreover, the thio radical (-S) which the thiols which have the reactant silyl radical carried out by chain transfer in hydrogen drawing have attacks a monomer as a polymerization initiation kind again. For this reason, the sulfur content radical guided from the thiols which have the reactant silyl radical used for the end of the generated polymer will combine the polymer obtained by this polymerization method irrespective of the amount of the thiols used which have a reactant silyl radical.

[0069] Since a polymerization is possible like the case where the system of reaction of this invention is performed by solution polymerization or the bulk polymerization into polar organic solvents, such as alcohol, and dispersion media, such as water, it is thought that the reaction in a polymerization has dominant radical reaction. For the reason, it is thought that the reaction halt end of the polymer obtained is a sulfur content radical guided from the thiols which have a silyl radical by radical coupling with thiols and a growth polymer radical with the hydrogen by the chain transfer by the thiols which have a silyl radical, or the radical-ized thio radical.

[0070] In the polymer obtained, an organometallic compound is a form as it is, or combines with other organic radicals, and remains as a metal further. Moreover, the thiols which have a reactant silyl radical contribute to the generation reaction of a direct polymerization object, and since a reaction advances while oneself decomposes, the end group guided from the thiols which have a reactant silyl radical is introduced into a polymer end.

[0071] Thus, the activity is held also in the polymer which the activity of the reactant silyl radical in the radical guided from the thiols which have the reactant silyl radical combined with the end is not spoiled by the above-mentioned polymerization, and was prepared. Of course, it is not that to which it thinks that this invention person can presume above-mentioned presumption and reaction advance most rationally from the various phenomena in the reaction of this invention, and this invention is limited by this.

[0072] The hardenability acrylic polymer of this invention moreover, under existence of the thiols which have at least one reactant silyl radical in the metallocene compound expressed with the above-mentioned formula [I] and a molecule It is the polymer of the acrylic monomer which has a polymerization nature unsaturated bond which carried out the polymerization. Residue-S-R0 to which the hydrogen atom was desorbed from thiols at the end of at least 1 The reactant acrylic polymer which (however, R0 is a radical which has a reactant silyl radical) has combined is included. 99 or less % of the weight, while having preferably the repeat unit expressed with the above-mentioned formula [B] in 95 - 70% of the weight of an amount, the principal chain of this reactant acrylic polymer It has preferably the repeat unit guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer [D] which has one or more reactant silyl radicals in a molecule as repeat units other than the repeat unit expressed with this formula [B] one to 50% of the weight in the amount of 5 - 30% of the weight of within the limits.

[0073] Although this hardenability acrylic polymer has the repeat unit expressed with the above-mentioned formula [B] and has the repeat unit further guided from the polymerization nature unsaturated-compound monomer expressed with the above-mentioned formula [D], it may have the repeat unit guided from the monomer which has further reactant unsaturated bonds, such as a repeat unit expressed with [B-1] and [B-2], and others (2, such as ethylene and a propylene, trimer). The amount of copolymerization of the repeat unit guided from other monomers of these is usually 0 - 20 % of the weight preferably zero to 40% of the weight. In addition, it is a value when the amount of copolymerization of each [ lap / in this invention / in a polymer (\*\*) ] repeat unit makes the whole 100 % of the weight.

[0074] the weight average molecular weight (Mw) measured about such a hardenability acrylic polymer using gel permeation chromatography (GPC) -- usually -- 500-1 million -- desirable -- within the limits of 1000-300000 -- it is -- number average molecular weight (Mn) -- usually -- 500-1 million -- it is within the limits of 1000-100000 preferably. moreover, a disprsn index (= number average molecular weight / weight average molecular weight) -- usually -- 1.02-9.0 -- it is within the limits of 1.2-3.0 preferably.

[0075] Such a hardenability acrylic polymer is hardened by blending a curing agent etc. and making it react,

although it is a condition containing a solvent, or a liquid usually viscous in 100% of the condition as a pitch. And this hardening object has elasticity and flexibility. The acrylic polymer which has the component unit guided from the thiols which have the above repeat units and have a silyl radical at the end of a polymer. The reactant silyl radical introduced into the reactant silyl radical and molecule end originating in the formula [D] introduced into the principal chain. It has high reactivity and this hardenability acrylic polymer has the property that it hardens by making a self-condensation reaction, condensation crosslinking reaction, or a self-condensation reaction and condensation crosslinking reaction merged.

[0076] Polymerization hardening of the hardenability acrylic polymer of this invention can be carried out independently, and it can carry out reaction hardening using a reaction accelerator catalyst. That is, as a reaction accelerator catalyst used in case the hardenability acrylic polymer of this invention is hardened, amines, a tin system metal catalyst, a titanium system metal catalyst, a bismuth system metal catalyst, and an aluminum system metal catalyst can be mentioned.

[0077] By this invention, as an example of amines usable as a reaction accelerator catalyst A compound with basic amino groups, such as triethylamine, a trimethylamine, an aniline, and p-toluidine, can be mentioned. As an example of a tin system metal catalyst Dibutyltin dilaurate, screw-acetylacetonate-dibutyltin, An organic tin system compound tetravalent [ , such as dibutyltin dimaleate and dimaleate tin, ] or divalent can be mentioned. As an example of a titanium system metal catalyst Tetra-propoxytitanium, tetrabutoxytitanium, dimethyl-dimethoxy titanium, and dibutyl titanium can be mentioned. As an example of a bismuth system metal catalyst Organic bismuth compounds, such as a dibutyl-JIRAU rate bismuth and a screw-acetylacetonate-dibutyl bismuth, can be mentioned. As an example of an aluminum system metal catalyst Aluminum chelates, such as thoria cetyl acetate aluminum, mono-butoxy-diacetyl acetate aluminum, and mono-ethyl-acetoacetate-screw acetylacetonate aluminum, can be mentioned. these reaction accelerator catalysts are independent -- it is -- it can be combined and used. the compound 100 weight section to which such a reaction accelerator catalyst is expressed with a formula [I] -- receiving -- usually -- the 10 - 0.001 weight section -- it can be preferably used in the amount of the 1 - 0.01 weight section within the limits.

[0078] The above-mentioned hardenability polymer has a property that it reacts with these and hardens by using it for 1 intramolecular with the compound [C] of molecular weight 100-1000 preferably 50000 or less molecular weight which has two or more reactant silyl radicals. The compound [C] which has the specific molecular weight which has two or more reactant silyl radicals in such 1 intramolecular is usually known as a silane coupling agent, and the compound generally used as a silane coupling agent can be used for it by this invention.

[0079] Although there is especially no limit in the silane coupling agent which can be used here, using it with this hardenability acrylic polymer as an example of a desirable silane coupling agent Vinyl trichlorosilane, a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, Vinyltriethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-(methacryloxypropyl) trimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl methoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl methoxysilane, gamma-mercapto propyl methoxysilane, and gamma-chloropropyltrimetoxysilane can be mentioned.

[0080] these silane coupling agents -- the hardenability acrylic polymer 100 weight section -- receiving -- usually -- the 0.1 - 200 weight section -- it can be preferably used in the amount of 1 - 50 weight section within the limits. by adding an above-mentioned acrylic polymer small quantity every to such a silane coupling agent, a part of reactant silyl radical which a silane coupling agent has combines with an acrylic polymer, and the activity is spoiled for a reactant silane coupling agent to an acrylic polymer -- it can introduce rattlingly that there is nothing.

[0081] The hardenability constituent of this invention consists of a with the reactant acrylic polymer and/or hardenability acrylic polymer which were mentioned above, and a molecular weight of 50000 or less which has two or more reactant silyl radicals in the 1 above-mentioned intramolecular compound [C] (namely, silane coupling agent). Such a hardenability constituent of this invention has a property that it hardens mixing the above-mentioned component or by forming the structure of cross linkage, absorbing the moisture in atmospheric air. Since this hardening reaction advances at a room temperature, in the hardenability constituent of this invention While it is desirable not to harden under storage or migration etc. before using this constituent, and to harden quickly moreover in the case of use, and packing up so that reactivity or a hardenability acrylic polymer may not usually contact atmospheric air It is desirable to be packed up according to an individual so that a reaction accelerator catalyst, a silane coupling agent, and a hardenability



constituent or a hardenability acrylic polymer may not contact. Each such component by which another package was carried out is opened before use, and is mixed and used.

[0082] In addition, although it is desirable to the hardenability constituent of this invention that the organic solvent does not contain, the organic solvent may contain as occasion demands. Moreover, a silica [finishing / bulking agents, such as a viscosity modifier, a solvent for viscosity control a plasticizer, and a calcium carbonate, and surface preparation other than the above-mentioned component], an anti-oxidant, UV absorbent, a radical trap agent, a defoaming agent, a dripping inhibitor, a support inhibitor, a CHIKISO agent, a pigment, a color, etc. can also be blended with the hardenability constituent of this invention.

[0083] The hardening object of this invention is the hardened material which used combining either the above-mentioned reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer and a hardenability constituent and these, and was hardened by crosslinking reaction with these self-condensation or a combination component. With the presentation of the usually used acrylic monomer, it becomes the polymerization object of elasticity nature from the rigid body with a high degree of hardness softly, and, as for this hardening object, any polymer has good elasticity and flexibility. It has the property that it furthermore reacts further with an acrylic monomer, a low-molecular acrylic polymer, and other polymerization nature components.

[0084] And since this hardening object is manufactured according to a bulk polymerization or solution polymerization, it does not have hydrophilic components contained in the polymer manufactured by the emulsion polymerization, a distributed polymerization, etc., such as a dispersant and a surfactant, but has the outstanding water resisting property, and, moreover, this outstanding water resisting property cannot change easily with time. On the reactant acrylic polymer, the hardenability acrylic polymer, hardenability constituent, and hardening object of this invention, it remains in the amount corresponding to the compound which the organometallic compound expressed with the formula [I] used as a catalyst or the organic metal which constitutes this organometallic compound, and this metal combined with other components, or the amount of catalysts which the metal used. Although it is also removable for the compound containing this organometallic compound, a metal, or this metal to dissolve the obtained polymer in an organic solvent etc., and to separate an organometallic compound etc. with the usual deashing process Although it does not need to separate especially this organometallic compound from not functioning as an effective reaction catalyst, and the amount of this organometallic compound being very little if the thiols which have a silyl radical do not exist, it can delime as occasion demands and can also remove.

[0085] the reactant acrylic polymer, the hardenability acrylic polymer, hardenability constituent, and hardening object of this invention mentioned above are independent, respectively -- it is -- it can be used as a principal component in various applications combining these. That is, the reactant acrylic polymer, the hardenability acrylic polymer, hardenability constituent, and hardening object of this invention are resin which has elasticity and flexibility, and are acquired with a gestalt with the solid of a pellet type to viscous various liquids by moreover adjusting the molecular weight, resin concentration in a resin solution, etc. and this polymer since this polymer has the reactivity resulting from the thiols which have a reactant silyl radical -- still -- reactivity -- having -- \*\*\*\* -- a reaction accelerator catalyst and a coupling agent -- or self-condensation can be carried out and reaction hardening can be carried out.

[0086] And since the polymer or hardening object of this invention is manufactured according to a bulk polymerization or solution polymerization, it does not contain hydrophilic components contained in the polymer manufactured by the emulsion polymerization, a distributed polymerization, etc., such as a dispersant and a surfactant. For this reason, the hardened material obtained using the polymer or hardening object of this invention as a principal component shows a good water resisting property, it is a further very precise hardened material, and it shows description very specific as an acrylic polymer of having elasticity while it moreover has flexibility.

[0087] In this invention, various applications are offered for this polymer or a hardening object using the specific property which such this polymer or a hardening object has. Either is contained as a principal component at least, and, as for the coating of this invention, the aforementioned reactant acrylic polymer, the hardenability acrylic polymer, the hardenability constituent, and the hardening object usually contain color material, such as a color or a pigment. Although the coating of this invention may dissolve or distribute the above-mentioned component to an organic solvent, when the polymer obtained in the bulk polymerization also has sufficiently small molecular weight, since it is a viscous liquid, it can be used as the coating of a non-solvent mold. And the coating which does not contain this solvent substantially is a viscous liquid, and usually has good self-leveling nature.

[0088] The adhesives of this invention contain either as a principal component, even if there are few the



aforementioned reactant acrylic polymer, hardenability acrylic polymers, hardenability constituents, and hardening objects. These adhesives are the adhesives of reaction hardenability and can diffuse the internal stress which many hardening objects moreover have flexibility and elasticity, therefore is produced by adhesion according to the adhesives of this invention.

[0089] Similarly, the binder of this invention can give good tack nature, when either is contained as a principal component at least and the aforementioned reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object blend into other adhesives etc. The surface coating agent of this invention forms a thin film in the front face of the object which contains either as a principal component at least, and is covered of the aforementioned reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object, and protects the front face of a covering object. Since it has flexibility and elasticity, especially the surface coating agent of this invention can be covered good, even if a thing in which a covering object has moving part, or its gestalt changes. Moreover, the surface coating agent of this invention can be covered, without spoiling the color tone of a covering object etc., since it has good transparency. Furthermore, by having the frame of acrylic resin and the frame of the siloxane used as the point constructing a bridge shows good thermal resistance, weatherability, chemical resistance, and UV-proof allochroic. Moreover, since it has the alkoxy silyl radical with high activity as a labile point, it has the good adhesive property which is not in the former also on inorganic material front faces, such as glass, and concrete, a steel plate.

[0090] While either is contained as a principal component at least and the film of this invention excels [ object / the aforementioned reactant acrylic polymer, the hardenability acrylic polymer, the hardenability constituent, and / hardening ] in transparency, this film has flexibility and elasticity. Moreover, it has the outstanding lightfastness from having the point of the frame of an acrylic, and a siloxane constructing a bridge.

[0091] Either is contained as a principal component at least, and the sealing agent of this invention can blend a bulking agent, a dripping inhibitor, a pigment, an antioxidant, etc. for the aforementioned reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object as occasion demands. The sealing agent of this invention does not contain an organic solvent substantially, but its sealing nature is very good from carrying out self-hardening. Moreover, since this sealing agent has flexibility and elasticity, gestalt imitation nature is good and can carry out sealing in a very high precision irrespective of the gestalt of the part by which sealing is carried out.

[0092] Moreover, the macromolecule silane coupling agent of this invention It is the thing of the aforementioned reactant acrylic polymer, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object which contains either as a principal component at least. This macromolecule silane coupling agent By adjusting a presentation and polar group of a polymerization nature acrylic monomer, it becomes a coupling agent with two or more functional groups. Adhesion dependability sufficient because do not raise adhesion dependability and \*\* also uses this macromolecule silane coupling agent, using the usual silane coupling agent two or more can be acquired. Moreover, since the shielding effect of resin using this macromolecule silane coupling agent over an organic compound improves compared with the resin which used the usual silane coupling agent, it has the effectiveness as a primer. That is, it compares with the usual silane coupling agent, and the macromolecule silane coupling agent of this invention is \*\*. The addition effectiveness is large and the good coupling effectiveness is acquired. \*\*.

[0093] The application using a property that the polymer of this invention has hardenability further in addition to what carried out [ above-mentioned ] the detailed explanation or the application using the elasticity of a hardening object, the application using being a liquid with this still more viscous polymer, etc. can be used for the application of the reactant acrylic polymer of this invention, a hardenability acrylic polymer, a hardenability constituent, and a hardening object. For example, a binder, adhesives, the vehicle for coatings, the resin for primers, the binder for ink, The covering coating resin on front faces of an inorganic material, such as cement, mortar, a metal, and glass, sheet mold goods (example; -- a permeability sheet, a protection sheet, a liner sheet, and a vibration-deadening sheet --) An imprint sheet, a modulated light sheet, an antistatic sheet, an electric conduction sheet, a care-of-health sheet, A noise insulation sheet, a protection-from-light sheet, a makeup sheet, a marking sheet, a fire-resistant sheet, film mold goods (example; -- a marking film, a protection film, and an ink fixing film --) As a laminate film, foam (hard foam, elasticity foam, half-rigid foam, fire-resistant foam, etc. are included), a reaction plasticizer, a plasticizer, a diluent, a compatibilizer, the silane coupling agent of a polymer mold, silica coating, and a middle raw material Raw materials for resin, such as a raw material for modified resin as the graft agent of silicon resin, a block agent, the modifier of silicone rubber, etc., and various block polymer as macromere

[0100] Subsequently, the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 20 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement was added at a stretch in the flask under stirring. Heating and cooling were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under [ after adding the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 20 weight section ] stirring could maintain at 80 degrees C. Furthermore, it applied for 5 minutes to the bottom of stirring of the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 20 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement, and additional addition was carried out into the flask. It reacted for 4 hours, performing cooling and warming further so that the temperature of the contents in the flask after additional addition and under stirring can maintain the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 20 weight section whole quantity at 90 degrees C.

[0101] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after the reaction for 8 hours and 5 minutes in total as mentioned above, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (95%THF solution) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion.

[0102] Consequently, 78% of reactant was obtained for conversion, and the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all on the occasion of this polymerization. Then, the obtained reactant was moved to the evaporator, and THF and a residual monomer, and residual thiol compounds were removed, heating gradually to 80 degrees C under reduced pressure. In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 96.3%.

[0103] Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=1400$  and  $M_n=900$ , it was disperson-index =1.6, and the viscosity in 23 degrees C was 7500 centipoises (cps).

[0104]

[The example 1 of a comparison] In the formula adopted in the example 1, as a result of performing same actuation except having not added RUTENOSEN dichloride, the conversion measured with the gas chromatography was 6%.

[0105]

[The example 2 of a comparison] The contents of a flask were heated at 80 degrees C, having taught the methyl methacrylate 100 weight section, and the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 20 weight section and the normal dodecyl mercaptan 20 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0106] Subsequently, the azobisisobutyronitril 0.1 weight section was added in the flask as a radical polymerization initiator under stirring. Then, adding the azobisisobutyronitril 0.1 weight section every 30 minutes, cooling and warming were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under churning could maintain at 80 degrees C. Furthermore, it applied for 5 minutes to the bottom of stirring of the normal dodecyl mercaptan 20 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement, and additional addition was carried out into the flask. Although it cooled so that additional addition of the azobisisobutyronitril 0.1 weight section might be carried out and the temperature of the contents in the flask under stirring could maintain the normal dodecyl mercaptan 20 weight section whole quantity at 90 degrees C after additional addition, whenever [ internal-temperature-in-the-flask ] went up to 110 degrees C with rapid generation of heat. It reacted for 4 hours, having made whenever [ internal-temperature-in-the-flask ] into 90 degrees C, and performing [ performed cooling for 20 more minutes ] the warming.

[0107] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after the reaction for 8 hours and 25 minutes in total as mentioned above, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (95%THF solution) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion.

[0108] Consequently, 87% of reactant was obtained and the polymerization reaction had very unstable conversion on the occasion of this polymerization. Then, the obtained reactant was moved to the evaporator, and THF and a residual monomer, and residual thiol compounds were removed, heating gradually to 80 degrees C under reduced pressure. In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 96.3%.

[0109] Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=2100$  and  $M_n=1000$ , it was disperson-index =2.1, and the viscosity in 23 degrees



Or the raw material for reforming, an additive and also a fiber modifier, a fiber finishing agent, A paper processing agent, a paper modifier, a surfactant, a distributed stabilizer, a dispersion medium, a solvent, a viscosity controlling agent, An adsorbent, a hair processing agent, the additive for toners, an electrification control agent, an antistatic agent, a low contraction agent, An antifogger, a stain proofing agent, a hydrophilic grant agent, an oleophilic grant agent, physic support, the support for agricultural chemicals, The compounding agent for cosmetics, lubricant, the additive for polymer alloys, a gel coat agent, the resin for FRP, The additive for FRP resin, the resin for artificial marbles, the resin additive for artificial marbles, UV and the raw material for the resin for impregnation casts, and EV hardening resin, a tackifier, and various binders (example; -- the binder for magnetic-recording media --) the binder for casting, and baking - the body and its function -- a binder and the binder for glass fiber sizing material -- The urethane modifier for RIM, the resin for glass laminates, a sound deadener, an insulator, the resin for demarcation membranes, A sound insulating material, acoustic material, artificial leather, an artificial skin, synthetic leather, various industrial parts, It can be used as daily necessities, the cast for toiletries, acrylic silicone rubber, an acrylic silicone rubber modifier, an acrylic silicone foam modifier, a silicone rubber modifier, a silicone foam plasticizer, a silicone foam modifier, an acrylic rubber modifier, etc.

[0094]

[Effect of the Invention] The component unit originating in the thiols which have a reactant silyl radical has combined the reactant acrylic polymer, the hardenability acrylic polymer, hardenability constituent, and hardening object of this invention with the end of at least 1 of a polymer using the organometallic compound expressed with the formula [I] which is the so-called metallocene system compound, and the thiols which have a reactant silyl radical on the basis of the acrylic polymer to which the polymerization of the compound which has a polymerization nature unsaturated bond was carried out. In the polymer with which this component unit was introduced, a reactant silyl radical is still activity, without that reactivity being spoiled by the introductory reaction, as for the introduced silyl radical. Therefore, using the reactant silyl radical originating in the thiols which have the reactant silyl radical introduced into the end of a polymer, crosslinking reaction can be formed in this acrylic polymer, and this acrylic polymer can be stiffened by forming crosslinking reaction in this way.

[0095] Moreover, in addition to the reactant silyl radical of the molecule end to which the polymer which introduced into the principal chain the radical which has a reactant silyl radical originates in the thiols which have the above reactant silyl radicals, it becomes what also has a principal chain still better [ the hardenability which comes to have labile and this acrylic polymer has ]. The reaction hardenability improves further by combining the reactant acrylic polymer or hardenability acrylic polymer of this invention with others and the compound which can form the structure of cross linkage more easily like a silane coupling agent, and introducing the structure which originates in other cross linking agents in this way.

[0096] The reactant acrylic polymer and hardenability acrylic polymer of this invention are a viscous liquid, and can usually be easily mixed with other components. And it can be used using the property of being this viscous liquid, as the coating and adhesives which do not contain a solvent substantially, a binder, a sealing agent, a macromolecule silane coupling agent, etc. Moreover, it can be used as a sealing agent, a film, a surface coating agent, etc. using a property that this polymer carries out bridge formation hardening.

[0097] Especially the hardening object of this invention has flexibility while having elasticity, and it has a remarkably different property from the conventional acrylic polymer. Moreover, by being obtained by carrying out the bulk polymerization of the polymerization nature unsaturated bond content compound using the catalyst which consists of thiols which have a specific organometallic compound and a specific reactant silyl radical in this invention, and using such a catalyst The polymer which could also obtain the polymer according to the bulk polymerization, without a reaction using a reaction solvent substantially using the reactant high monomer which was not able to be overrun recklessly and controlled conventionally, and was obtained turns into a new polymer which has reactivity.

[0098]

[Example] Next, this invention is not limited by these examples, although the example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0099]

[Example 1] The contents of a flask were heated at 80 degrees C, having taught the RUTENOSEN dichloride 0.1 weight section to the flask equipped with the manufacture stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, thermometer, and ring current cooling pipe of a polymer as the methyl methacrylate 100 weight section, the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 20 weight section, and a metal catalyst, and introducing nitrogen gas into it in a flask.



C was 10500 centipoises (cps).

[0110]

[Example 2] The contents of a flask were heated at 90 degrees C, having taught the titanocene dichloride 0.1 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe as the methyl methacrylate 50 weight section, the styrene 20 weight section and the normal butyl acrylate 30 weight section, the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 10 weight section, and a metal catalyst, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0111] Subsequently, the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 27 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement was added at a stretch in the flask under stirring. Heating and cooling were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under [ after adding the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 27 weight section ] stirring could maintain at 90 degrees C. Then, it reacted for 4 hours, heating further so that the temperature of the contents in the flask under stirring can maintain at 110 degrees C.

[0112] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after the reaction of 8 hours in total as mentioned above, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (95%THF solution) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion.

[0113] Consequently, 81% of reactant was obtained for conversion, and the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all on the occasion of this polymerization. Then, the obtained reactant was moved to the evaporator, and THF and a residual monomer, and residual thiol compounds were removed, heating gradually to 80 degrees C under reduced pressure. In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 97.6%.

[0114] Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=1800$  and  $M_n=1200$ , it was dispersion-index =1.5, and the viscosity in 23 degrees C was 13000 centipoises (cps).

[0115]

[The example 3 of a comparison] The contents of a flask were heated at 90 degrees C, having taught the methyl methacrylate 50 weight section, the styrene 20 weight section and the normal butyl acrylate 30 weight section, the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 10 weight section, and the normal dodecyl mercaptan 25 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0116] Subsequently, the benzoyl peroxide 0.05 weight section was added in the flask as a radical polymerization initiator under stirring. Then, adding the benzoyl peroxide 0.05 weight section every 30 minutes, cooling and warming were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under churning could maintain at 90 degrees C. Then, it warmed so that the temperature of the contents in the flask under stirring could maintain at 110 degrees C, and when the after that and benzoyl peroxide 0.1 weight section which advanced the reaction for 2 hours was added, whenever [ internal-temperature-in-the-flask ] went up to 150 degrees C with rapid generation of heat. Then, it cooled for 30 minutes, and it adjusted so that whenever [ internal-temperature-in-the-flask ] might become 110 degrees C. Then, it reacted for 1 hour, warming.

[0117] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after the reaction for 7 hours and 30 minutes in total as mentioned above, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (95%THF solution) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion.

[0118] Consequently, 92% of reactant was obtained and the polymerization reaction had very unstable conversion on the occasion of this polymerization. Then, the obtained reactant was moved to the evaporator, and THF and a residual monomer, and residual thiol compounds were removed, heating gradually to 80 degrees C under reduced pressure. In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 96.3%.

[0119] Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer is  $M_w=5800$  and  $M_n=1400$ , it was dispersion-index =4.2, and the viscosity in 23 degrees C is 27000 centipoises (cps), and generating of a gel object was seen.

[0120]

[Example 3] The contents of a flask were heated at 70 degrees C, having taught the titanocene dichloride 0.1

weight section as the normal butyl acrylate 70 weight section, the styrene 30 weight section and the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 10 weight section, and a metal catalyst, having taught the ethyl-acetate 60 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe as an organic solvent, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0121] Subsequently, the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 1.5 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement was added at a stretch in the flask under stirring. Heating and cooling were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under [ after adding the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 1.5 weight section ] stirring could maintain at 70 degrees C. Furthermore, it heated and the polymerization reaction was continued for 2 hours so that the temperature of the contents in the flask under stirring could maintain at 90 degrees C. Then, 0.1 weight section addition of the azobisisobutyronitril was carried out as a radical polymerization initiator, the polymerization was continued for further 1 hour, and the residual monomer was decreased.

[0122] The temperature of after the reaction of 7 hours and a reactant was returned to the room temperature in total as mentioned above, and the polymerization was ended. In this way, about the ethyl-acetate solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, 98.7% of reactant was obtained for conversion. Moreover, on the occasion of this polymerization, the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all.

[0123] In this way, it was 66.7% when asked for solid content with 150-degree-C heating of the obtained polymer. Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=34000$  and  $M_n=18000$ , it was disperson-index =1.9, and the viscosity in 23 degrees C was 2300 centipoises (cps).

[0124]

[The example 4 of a comparison] The contents of a flask were heated at 70 degrees C, having taught the ethyl-acetate 60 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe as the normal butyl acrylate 70 weight section, the styrene 30 weight section and the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 10 weight section and the normal dodecyl mercaptan 1.5 weight section, and also an organic solvent, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0125] Subsequently, the azobisisobutyronitril 0.05 weight section was added in the flask as a radical polymerization initiator under stirring. Then, adding the azobisisobutyronitril 0.05 weight section every 30 minutes, cooling and warming were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under churning could maintain at 70 degrees C. Then, the polymerization was performed for further 1 hour, adjusting by performing cooling and warming so that the after that and azobisisobutyronitril 0.1 weight section which it warmed [ section ] so that the temperature of the contents in the flask under stirring could maintain at 85 degrees C, and advanced the reaction for 2 hours may be added and whenever [ internal-temperature-in-the-flask ] may become 85 degrees C, and the residual monomer was decreased.

[0126] The temperature of after the reaction of 7 hours and a reactant was returned to the room temperature in total as mentioned above, and the polymerization was ended. In this way, about the ethyl-acetate solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, 98.2% of reactant was obtained for conversion. Moreover, the overrun of a polymerization reaction was not accepted on the occasion of this polymerization.

[0127] In this way, it was 66.7% when asked for solid content with 150-degree-C heating of the obtained polymer. Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=45000$  and  $M_n=19000$ , it was disperson-index =2.4, and the viscosity in 23 degrees C was 2700 centipoises (cps).

[0128]

[Example 4] The contents of a flask were heated at 70 degrees C, having taught the clo mono-SENJI chloride 0.5 weight section as the methyl acrylate 100 weight section, the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 2.0 weight section, and a metal catalyst, having taught the ethyl-acetate 60 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe as an organic solvent, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0129] Subsequently, the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 1.2 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement was added at a stretch in the flask under stirring. Heating and cooling were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under [ after adding the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 1.2 weight section ] stirring could maintain at 70 degrees C. Furthermore, it heated



and the polymerization reaction was continued for 2 hours so that the temperature of the contents in the flask under stirring could maintain at 85 degrees C. Then, 0.1 weight section addition of the azobisisobutyronitril was carried out as a radical polymerization initiator, the polymerization was continued for further 1 hour, and the residual monomer was decreased.

[0130] The temperature of after the reaction of 7 hours and a reactant was returned to the room temperature in total as mentioned above, and the polymerization was ended. In this way, about the ethyl-acetate solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, 97.6% of reactant was obtained for conversion. Moreover, on the occasion of this polymerization, the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all.

[0131] In this way, it was 63.1% when asked for solid content with 150-degree-C heating of the obtained polymer. Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=46000$  and  $M_n=21000$ , it was disprsn-index =2.2, and the viscosity in 23 degrees C was 3200 centipoises (cps).

[0132]

[The example 5 of a comparison] The contents of a flask were heated at 70 degrees C, having taught the ethyl-acetate 60 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe as the methyl acrylate 100 weight section, the amount section of gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 2.0 and the normal dodecyl mercaptan 1.2 weight section, and also an organic solvent, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0133] Subsequently, the azobisisobutyronitril 0.05 weight section was added in the flask as a radical polymerization initiator under stirring. Then, adding the azobisisobutyronitril 0.05 weight section every 30 minutes, cooling and warming were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in the flask under churning could maintain at 70 degrees C. Then, the polymerization was performed for further 1 hour, adjusting by performing cooling and warming so that the after that and azobisisobutyronitril 0.1 weight section which it warmed [ section ] so that the temperature of the contents in the flask under stirring could maintain at 85 degrees C, and advanced the reaction for 2 hours may be added and whenever [ internal-temperature-in-the-flask ] may become 85 degrees C, and the residual monomer was decreased.

[0134] The temperature of after the reaction of 7 hours and a reactant was returned to the room temperature in total as mentioned above, and the polymerization was ended. In this way, about the ethyl-acetate solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, 97.2% of reactant was obtained for conversion. Moreover, the overrun of a polymerization reaction was not accepted on the occasion of this polymerization.

[0135] In this way, it was 662.0% when asked for solid content with 150-degree-C heating of the obtained polymer. Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=67000$  and  $M_n=22000$ , it was disprsn-index =3.1, and the viscosity in 23 degrees C was 3400 centipoises (cps).

[0136]

[Example 5] The contents of a flask were heated at 65 degrees C, having taught the zirconocene dichloride 0.2 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe as the ethyl acrylate 100 weight section, the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 5 weight section, and a metal catalyst, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0137] Subsequently, the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 2.0 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement was added at a stretch in the flask under stirring. Heating and cooling were performed for 2 hours so that the temperature of the contents in the flask under [ after adding the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 2.0 weight section ] stirring could maintain at 65 degrees C. Additional addition of the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 1.4 weight section which further fully carried out nitrogen inert gas replacement after that was carried out at a stretch into the flask under stirring. It reacted for 2 hours, performing cooling and warming further so that the temperature of the contents in the flask after additional addition and under stirring can maintain the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 1.4 weight section at 75 degrees C. Then, it reacted for 4 hours, warming so that the temperature of the contents in a flask can maintain at 90 degrees C.

[0138] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after the reaction of 8 hours in total as mentioned above, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (95%THF solution) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for



conversion.

[0139] Consequently, 73% of reactant was obtained for conversion, and the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all on the occasion of this polymerization. Then, the obtained reactant was moved to the evaporator, and THF and a residual monomer, and residual thiol compounds were removed, heating gradually to 80 degrees C under reduced pressure. In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 98.3%.

[0140] Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=12000$  and  $M_n=7200$ , it was disperson-index =1.6, and the viscosity in 23 degrees C was 63000 centipoises (cps).

[0141]

[The example 6 of a comparison] The contents of a flask were heated at 65 degrees C, having taught the ethyl acrylate 100 weight section, and the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 5 weight section and the normal dodecyl mercaptan 2.0 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0142] Subsequently, the azobisisobutyronitril 0.05 weight section was added in the flask as a radical polymerization initiator under stirring. Then, adding the azobisisobutyronitril 0.01 weight section every 30 minutes, it cooled for 2 hours so that the temperature of the contents in the flask under churning could maintain at 65 degrees C. Furthermore, additional addition of the normal dodecyl mercaptan 1.4 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement was carried out into the flask at a stretch under stirring. It cooled so that additional addition of the azobisisobutyronitril 0.1 weight section might be carried out immediately and the temperature of the contents in the flask under stirring could maintain the normal dodecyl mercaptan 1.4 weight section at 75 degrees C after additional addition, but with rapid generation of heat, since it went up to 95 degrees C and the reaction was overrunning recklessly, whenever [ internal-temperature-in-the-flask ] carried out 40 weight sections addition of the benzoquinone solution (80% xylene solution) at the reactant, and suspended the polymerization reaction compulsorily.

[0143] In this way, about the xylene solution of the obtained run away reaction object, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion. Consequently, 54% of reactant was obtained for conversion. On the occasion of this polymerization, the polymerization reaction was in the very dangerous and unstable condition. Then, the obtained reactant was moved to the evaporator, and THF and a residual monomer, and residual thiol compounds were removed, heating gradually to 80 degrees C under reduced pressure.

[0144] In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 97.3%. Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was  $M_w=21000$  and  $M_n=6300$ , was disperson-index =3.4, and was the polymer of a little gel. The viscosity in 23 degrees C was 87000 centipoises (cps).

[0145]

[Example 6] The contents of a flask were heated at 80 degrees C, having taught the clo MONOSEN 0.2 weight section to the flask equipped with stirring equipment, nitrogen gas installation tubing, the thermometer, and the ring current cooling pipe as the butyl acrylate 80 weight section, the dimethylamino ethyl acrylate 10 weight section and the acrylic-acid AMAIDO 10 weight section, the gamma-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane 20 weight section, and a metal catalyst, and introducing nitrogen gas into it in a flask.

[0146] Subsequently, the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 15 weight section which fully carried out nitrogen inert gas replacement was added at a stretch in the flask under stirring. Heating and cooling were performed for 2 hours so that the temperature of the contents in the flask under [ after adding the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 15 weight section ] stirring could maintain at 80 degrees C. Additional addition of the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 5 weight section which further fully carried out nitrogen inert gas replacement after that was carried out at a stretch into the flask under stirring. It reacted for 2 hours, performing cooling and warming further so that the temperature of the contents in the flask after additional addition and under stirring can maintain the 3-mercapto propyltrimethoxysilane 5 weight section at 95 degrees C. Then, it reacted for 4 hours, warming so that the temperature of the contents in a flask can maintain at 100 degrees C.

[0147] The temperature of a reactant was returned to the room temperature after the reaction of 8 hours in total as mentioned above, 20 weight sections addition of the benzoquinone solution (95%THF solution) was carried out at the reactant, and the polymerization was stopped. In this way, about the THF solution of the

obtained reactant, the monomer survival rate was measured using the gas chromatography, and it asked for conversion.

[0148] Consequently, 87% of reactant was obtained for conversion, and the overrun of a polymerization reaction was not accepted at all on the occasion of this polymerization. Then, the obtained reactant was moved to the evaporator, and THF and a residual monomer, and residual thiol compounds were removed, heating gradually to 80 degrees C under reduced pressure. In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained polymer was 98.9%.

[0149] Moreover, the molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC) about the obtained polymer was Mw=2700 and Mn=1500, it was disprsn-index =1.8, and the viscosity in 23 degrees C was 5700 centipoises (cps).

[0150]

[An example 7 and the example 7 of a comparison] To the beaker with a coating capacity of 200ml, as a vehicle component for coatings, stirring mixing was carried out by the mixer and the viscous constituent (coating constituent) was obtained until it blended the tetrabutoxytitanium 1.0 weight section with the 100 weight sections as a pigment as the titanium oxide particle 80 weight section and a hardening-accelerator catalyst and the contents in a beaker became homogeneity to this resinous principle with them about various polymers.

[0151] The bar coating machine was used for the griddle front face of 0.5mm thickness, and the obtained constituent was applied to 20 micrometers of coating thickness. Furthermore, after leaving the griddle which applied the constituent in this way at the temperature of 23 degrees C for 4 hours, it processed by heating for 30 minutes and being burned at 100 degrees C, with a dryer. The property of the obtained paint film is as follows.

[0152]

[Table 1]

表 1

	主剤	顔料	硬化促進剤	硬化性	密着性	可撓性	光沢性
実施例 7	アクリル重合体 (実施例1) 100重量部	酸化チタン 80重量部	テトラブトキシチタ ン 1.0重量部	AA	AA	BB	AA
比較例 7	アクリル重合体 (比較例2) 100重量部	酸化チタン 80重量部	テトラブトキシチタ ン 1.0重量部	CC	BB	DD	CC

[0153] In addition, in the above-mentioned table 1, the notation is as follows at hardenability, adherend adhesion, film flexibility, film gloss, and the evaluation approach list.

- Hardenability : finger touch estimated the feeling of a tuck on the front face of a paint film.

AA ... With no tuck.

BB ... They are those with a tuck slightly.

[0154] CC ... There is a feeling of a tuck.

DD ... There is a tuck clearly.

- Adherend adhesion : observation evaluation of the condition of the float of cover printing and a paint film etc. was carried out for the paint film front face by viewing with the glass rod.

AA ... The float of a paint film etc. is not seen at all.

[0155] BB ... A float etc. is slightly looked at by the paint film.

CC ... A float partial to a paint film is seen.

DD ... A relief is seen by the considerable part of a paint film.

- Film flexibility : observation evaluation of bending and the crack degree of a paint film was carried out by viewing at the field side which has not carried out coating of the steel plate to 90 degrees by using a coating side as a top face.

[0156] AA ... A paint film follows in footsteps of crookedness of a steel plate, and a crack etc. is not produced.

BB ... Although a paint film follows in footsteps of crookedness of a steel plate, a crack produces it slightly.

CC ... The imitation nature to steel plate crookedness of a paint film is low, and a crack arises.

DD ... There is no steel plate crookedness imitation nature in a paint film, and a considerable crack arises.

- Film glossiness : observation evaluation of the gloss degree of a paint film, was carried out by viewing.

[0157] AA ... There is very good gloss.

BB ... Although it is glossy, as compared with "AA", glossiness is inferior.

CC ... There is some gloss.

DD ... It is completely lusterless.

The coating of this invention has the hardenability and flexibility which were very excellent from contrast with the above-mentioned example and the example of a comparison, an glossy high paint film can be formed, and the coating of this invention is a non-solvent.

[0158]

[An example 8 and the example 8 of a comparison] To the beaker with an adhesives capacity of 200ml, as a resinous principle for adhesives, stirring mixing was carried out by the mixer and the viscous constituent (adhesives constituent) was obtained until it blended the tetrabutoxytitanium 2.0 weight section with the 100 weight sections as a bulking agent as the whiting 50 weight section, the precipitated-calcium-carbonate 40 weight section, and a hardening-accelerator catalyst and the contents in a beaker became homogeneity to this resinous principle with them about various polymers.

[0159] The obtained constituent was applied to 0.5mm thickness and a 50mmx100mm griddle front face so that a comb spatula might be used and might be set to 100 micrometers of coating thickness, and spreading area 50mmx50mm. Then, immediately, to the coating side of an adhesion component, it was recuperated by lamination in the griddle of 0.5mm thickness, and was recuperated for one week at the temperature of 23 degrees C in these samples, and adhesive ability was evaluated to it. The acquired property is as follows.

[0160]

[Table 2]

表 2

	主剤	充填剤	硬化促進剤	硬化性	接着性	耐剥離性	耐熱性
実施例 8	アクリル重合体 (実施例 2) 100 重量部	重質炭酸カルシウム 50 重量部 軽質炭酸カルシウム 40 重量部	テトラブトキシチタン 2.0 重量部	AA	AA	CC	AA
比較例 8	アクリル重合体 (比較例 3) 100 重量部	重質炭酸カルシウム 50 重量部 軽質炭酸カルシウム 40 重量部	テトラブトキシチタン 2.0 重量部	CC	CC	CC	CC

[0161] In addition, in the above-mentioned table 2, the notation is as follows at hardenability, an adhesive property, peeling resistance, thermal resistance, and the evaluation approach list.

- Hardenability : the sample adjusted with the 200ml beaker was left at the room temperature of 23 degrees C, and time amount until a glass rod will not be stuck was measured and evaluated.

AA ... less than 1-hour BB ... 4 - 1-hour CC ... 8 - 4-hour DD ... 8 hours or more and adhesive : -- time amount until it fixes one of the two of a griddle which stuck, and it covers the weight which is 2kg over the piece of a griddle which is not fixed so that a load may be applied horizontally, and a sample breaks to it and weight falls under the room temperature of 23 degrees C was measured and evaluated.

[0162] AA ... It does not fall two weeks or more.

BB ... It falls in one - two weeks.

CC ... It falls in three days - one week.

DD ... It falls within three days.

- Peeling resistance : time amount until it covers the weight which is 1kg so that one of the two of a griddle which stuck may be fixed and a load may be perpendicularly applied in the piece of a griddle which is not fixed, and a sample breaks and weight falls under the room temperature of 23 degrees C was measured and evaluated.

[0163] AA ... It will not fall three days or more.

BB ... It will fall in one - three days.



CC ... It will fall in 2 hours - one day.

DD ... It falls within 2 hours.

- Thermal resistance : it was similarly estimated as the adhesive measuring method under the 80-degree C temperature condition.

[0164] AA ... It does not fall one week or more.

BB ... It will fall in one week - three days.

CC ... It falls in the 1st - the 3rd.

DD ... It falls within one day.

The adhesives of this invention have the hardenability which was very excellent, an adhesive property, and thermal resistance from contrast with the above-mentioned example and the example of a comparison, and the adhesives of this invention are non-solvents.

[0165]

[An example 9 and the example 9 of a comparison] a beaker with a binder capacity of 200ml -- as the resinous principle for binders -- various polymers -- the 100 weight section and this resinous principle -- receiving -- as a hardening-accelerator catalyst -- a jib -- stirring mixing was carried out by the mixer and the viscous constituent (binder constituent) was obtained until it blended the CHIRUJI lauric-acid tin 0.1 weight section and the contents in a beaker became homogeneity.

[0166] The obtained constituent was applied with the doctor blade so that the thickness of the pitch after desiccation might be set to 25 micrometers at the PET film top carried out in remover processing, oven performed 80 degrees C and 2-minute desiccation processing, and the solvent was volatilized. Then, the PET film of 25-micrometer thickness was laminated in the resin side, it was recuperated for one week at 23 degrees C in the obtained sample, and adhesive ability was evaluated. The acquired property is as follows.

[0167]

[Table 3]

表 3

	主剤	硬化促進剤	ボール タック	粘着力	保持力
実施例 9	アクリル重合体 (実施例3) 100重量部	ジブチルジラ ウリン酸スズ 0.1重量部	1 1	4 8 0 a f	2.0mm
比較例 9	アクリル重合体 (比較例4) 100重量部	ジブチルジラ ウリン酸スズ 0.1重量部	1 5	2 2 0 c f	5min 落下

[0168] In addition, in the above-mentioned table 3, a ball tuck, adhesion, holding power, and the evaluation approach are as follows.

- ball tuck: -- look up a binder stratification plane on the glass plate which judged each sample to 25mm width of face and 100mm length, and attached the inclination with an include angle of 30 degrees to the bottom of the room temperature of 23 degrees C -- it was alike, it carried out and the sample was fixed. The PET film was stuck above the sample so that it could secure 100mm as an inlet length, the ball for ball tuck evaluation was calmly rolled from the film edge for a run-up, and the ball number which stops at a binder layer was made into the ball tuck value 3 times or more among 5 times (J. dow law conformity).

[0169] - Adhesion : under the room temperature of 23 degrees C, the binder sample was stuck on the SUS plate which ground the front face enough with the abrasive paper of No. 230, and carried out clarification of the front face enough with ethyl acetate by attachment width of face of 25mm, and it was fully stuck to it by pressure. It was then left for 20 minutes and exfoliated in the include-angle direction of 180 degrees at the rate of 300 mm/min. It tore off in that case, and it was measured and evaluated, having used reinforcement as adhesion. Reinforcement is displayed in a g/25mm unit.

[0170] Moreover, the desquamative state was observed by viewing and, in the case of the cohesive failure of a binder layer, in sea surface destruction of cf, and a binder and an adherend front face, it was written as af. - Holding power : under the room temperature of 23 degrees C, the binder sample was stuck on the SUS plate which ground the front face enough with the abrasive paper of No. 230, and carried out clarification of the

front face enough with ethyl acetate so that it might be set to attachment area 25mmx25mm, and it was fully stuck to it by pressure. Then, after 1-hour neglect, it stuck on 40-degree C oven, and the sample was left for 20 minutes. Then, the 1kg load was applied to the perpendicular direction of an attachment sample, and the distance from which it shifted of time amount until weight falls, or 1 hour after was measured and evaluated.

[0171] the adhesion and the ball tuck value in which the binder of this invention was very excellent from contrast with the above-mentioned example and the example of a comparison -- having -- in addition -- and the physical properties which were excellent in holding power were expressed.

[0172]

[An example 10 and the examples 10, 11, and 12 of a comparison] To the beaker with a surface coating agent capacity of 200ml, as a resinous principle for surface coating agents, stirring mixing was carried out by the mixer and the constituent (surface coating agent constituent) was obtained until it blended the tetrabutoxytitanium 1.0 weight section with the 100 weight sections as the normal hexyl-trimethoxysilane 30 weight section and a hardening-accelerator catalyst and the contents in a beaker became homogeneity as a reactant diluent to this resinous principle with them about various polymers.

[0173] The obtained constituent was applied to the concrete block of 30mm thickness with the brush. In this way, the concrete block which applied the constituent was left at the temperature of 23 degrees C for 24 hours, and hardening care of health was carried out enough. The property of the obtained paint film is as follows. In addition, the simultaneous comparison also of the sample which carried out brush coating of the normal hexyl-trimethoxysilane simple substance similarly, and the sample [ not continuing not applying resin etc. ] was carried out for the comparison.

[0174]

[Table 4]

表 4

	主剤	希釈剤	硬化剤	硬化性	耐酸性	耐アルカリ性
実施例 10	アクリル重合体 (実施例1) 100重量部	ノルマルヘキシル・ トリメトキシシラン 30重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	AA	AA	AA
比較例 10	アクリル重合体 (比較例2) 100重量部	ノルマルヘキシル・ トリメトキシシラン 30重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	CC	BB	DD
比較例 11	無し	ノルマルヘキシル・ トリメトキシシラン 30重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	DD	CC	DD
比較例 12	生コンクリートブロックのみ			--	DD	DD

[0175] In addition, in the above-mentioned table 4, the notation is as follows at hardenability, acid resistance, alkali resistance, and the evaluation approach list.

- Hardenability : finger touch estimated the feeling of a tuck on the front face of a paint film.

AA ... With no tuck.

BB ... They are those with a tuck slightly.

[0176] CC ... There is a feeling of a tuck.

DD ... The resin film is not formed in a front face.

- Acid resistance : the sample front face was ground against the absorbent cotton which contains a sulfuric-acid water solution 10% 30 times, it rinsed after that, and observation evaluation of the surface state was carried out by viewing.

AA ... With [ a surface state ] no abnormalities.

[0177] BB ... A crack can be visible to a surface paint film, or the isolation object from a concrete side can



be checked.

CC ... A foreign matter which sent out powder on the front face remained, and it is ruined.

DD ... A front face is remarkably ruined. Or surface [ a part of ] will dissolve.

- Alkali resistance : the sample front face was ground against the absorbent cotton which contains a potassium-hydroxide water solution 10% 30 times, it rinsed after that, and observation evaluation of the surface state was carried out by viewing.

[0178] AA ... With [ a surface state ] no abnormalities.

BB ... A crack can be visible to a surface paint film, or the isolation object from a concrete side can be checked.

CC ... A foreign matter which sent out powder on the front face remained, and it is ruined.

DD ... A front face is remarkably ruined. Or surface [ a part of ] will dissolve.

[0179] The surface coating agent of this invention has the hardenability and endurance which were very excellent from contrast with the above-mentioned example and the example of a comparison, and a firm hardening resin object can be formed a front face and inside an inorganic substance like concrete, and it becomes good coating. Moreover, the surface coating agent of this invention is a non-solvent.

[0180]

[Examples 11 and 12 and the examples 13 and 14 of a comparison] To the beaker with a film capacity of 200ml, as a resin solution constituent component for films, stirring mixing was carried out by the mixer and the transparent constituent (resin solution constituent for films) was obtained on viscosity until it blended the tetra-propoxytitanium 0.2 weight section with the 100 weight sections as a hardening-accelerator catalyst and the contents in a beaker became homogeneity to this resin solution component with them about various polymers. To a beaker with a capacity of 300ml, similarly moreover, as a resin solution constituent component for films This resin solution component is received with the 100 weight sections in the above and various polymers. As a bulking agent [ a pigment-cum-] component Until it blends the methyl-ethyl-ketone 20 weight section as the titanium oxide particle 45 weight section and a hardening-accelerator catalyst as the tetra-propoxytitanium 0.3 weight section and a solvent component for viscosity control and the contents in a beaker become homogeneity Stirring mixing was carried out by the mixer and the white constituent (resin solution constituent for films) was obtained on viscosity.

[0181] On the PET film of 50-micrometer thickness, the obtained various constituents were applied with the doctor blade so that the thickness of the pitch after desiccation might be set to 70 micrometers, oven performed 80 degrees C and 2-minute desiccation processing, and the solvent was volatilized. Then, the PET film which laminated the PET film of 25-micrometer thickness in the resin side, and laminated the obtained sample after one-week care of health at 23 degrees C was removed, and the engine performance as an acrylic film was evaluated. The acquired property is as follows.

[0182]

[Table 5]

表 5

	主剤	充填剤	硬化促進剤	耐熱性	最大延伸率	最大破断強度	ブロッキング性
実施例 1 1	アクリル重合体 (実施例4) 100重量部	無し	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	B B	1300	10.2	B B
比較例 1 3	アクリル重合体 (比較例5) 100重量部	無し	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	D D	2600	2.2	D D
実施例 1 2	アクリル重合体 (実施例4) 100重量部	酸化チタン 微粉体 4.5重量部	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	A A	1020	13.4	A A
比較例 1 4	アクリル重合体 (比較例5) 100重量部	酸化チタン 微粉体 4.5重量部	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	D D	1800	2.3	C C

[0183] In addition, in the above-mentioned table 5, a notation and the numeric value are as follows at thermal resistance, the rate of the maximum extension, the maximum breaking strength, blocking nature, and the evaluation approach list.

- Thermal resistance : in the condition of having put on the stainless plate, each acrylic film sample was left in 80-degree C oven for 24 hours. Then, the feeling of a tuck by the adhesive property, finger touch, etc. to the surface state and stainless plate of the film returned to 23 degrees C was checked and evaluated.

[0184] AA ... With [ there is no surface tuck and / conditions, such as nothing /, such as adhesion to a stainless plate, /, and an appearance, ] no abnormalities.

BB ... Although it is normal in the condition of an appearance without a surface tuck, it will stick to a stainless plate. However, it can remove easily from a stainless plate.

CC ... Although it is normal in the condition of an appearance, some feeling of a tuck is shown in a front face, and it cannot stick to a stainless plate and cannot remove easily.

[0185] DD ... It will be in the surface state it was ruined as an appearance, and a remarkable feeling of a tuck is shown in a front face. Furthermore, the stainless plate is pasted firmly.

- The rate of the maximum extension : each acrylic film sample was judged to the rectangle with a width of face [ of 30mm ], and a die length of 150mm, and it considered as the sample for evaluation. Each sample for evaluation was made into 100mm of criticism conductor spacings in 23 degrees C, it examined by having pulled in hauling rate 100 mm/min, and the figure which broke the distance in which it was extended until a film sample fractured by the criticism conductor spacing, and hung 100 was made into the rate of the maximum extension.

[0186] - The maximum breaking strength : each acrylic film sample was judged to the rectangle with a width of face [ of 30mm ], and a die length of 150mm, and it considered as the sample for evaluation. Each sample for evaluation was made into 100mm of criticism conductor spacings in 23 degrees C, it examined by having pulled in hauling rate 100 mm/min, and reinforcement at the time of a film sample fracturing was made into the maximum breaking strength. However, the strong unit was made into kg/cm<sup>2</sup>.

[0187] - Blocking nature : the press machine performed lamination for 24 hours, and the condition of the sample left in the 23-degree C condition for further 24 hours estimated blocking nature after that so that it might become 1kg/cm<sup>2</sup> in ten-sheet superposition and the 40-degree C condition about each acrylic film sample.

AA ... There is no welding of samples and all ten sheets can be removed easily.

[0188] BB ... Although there is no welding of samples and all ten sheets can be removed, it sticks on a front face and marks remain.

CC ... Each sample is welding and it cannot remove easily.

DD ... Each sample dissolved completely and has unified.



[0189]

[An example 13 and the example 15 of a comparison] a beaker with a sealing material capacity of 200ml -- as base resin -- as each polymer constituent 100 weight section and a bulking agent -- as precipitated calcium carbonate (mean particle diameter: 0.2 micrometers) and a hardening accelerator -- a jib -- distributed mixing was fully carried out by the mixer, and viscous resin with thixotropy was adjusted until it blended CHIRUJI lauric-acid tin and the resin mixture in a beaker became homogeneity.

[0190] Then, it slushed slowly so that air might not be involved in the polyethylene plate which stuck the spacer of 1mm thickness of polyethylene nature on four sides for the obtained resin. It was recuperated for seven days in the sample plate which slushed resin in the state of the temperature of 23 degrees C, and 65% of humidity. The resin which hardened the sample plate which recuperated itself for seven days from the polyethylene plate after recuperating itself for three days at 40 more degrees C was exfoliated, and the sealing material sample of 1mm thickness was obtained.

[0191] The property of the obtained sealing material sample is as follows.

[0192]

[Table 6]

表 6

	主剤	充填剤	硬化剤	硬化性	可撓性	延伸率 (%)	破断強度 (kg/c m <sup>2</sup> )
実施例 1 3	アクリル重合体 (実施例5) 100重量部	低質炭酸 カルシウム 80重量部	ジブチル ジラウリン酸スズ 0.02重量部	A A	B B	4 8 0	1 3
比較例 1 5	アクリル重合体 (比較例6) 100重量部	低質炭酸 カルシウム 80部	ジブチル ジラウリン酸スズ 0.02重量部	C C	D D	3 2 0	8

[0193] In addition, in the above-mentioned table 6, the notation is as follows at hardenability, flexibility, the rate of extension, breaking strength, and the evaluation approach list.

- Hardenability : finger touch estimated the feeling of a tuck of a sealing material sample front face.

AA ... With no tuck.

BB ... They are those with a tuck slightly.

[0194] CC ... There is a feeling of a tuck.

DD ... There is a tuck clearly.

- Film flexibility : visual observation estimated bending (goby chip box) and the crack degree of a sample for the sample at 180 degrees.

AA ... A crack etc. does not arise in a sample.

[0195] BB ... A crack arises slightly in a sample.

CC ... A crack arises in a sample.

DD ... A sample will crack and fracture.

- The rate of coat extension : the obtained sample was cut off in the No. 3 dumbbell mold, and it was left on the conditions of the temperature of 23 degrees C, and 65% of humidity for 24 hours. Distance until it extends at uniform velocity and fractures was found until the sample fractured at the rate of hauling rate 200 mm/min, and the stretch from sample length was made into the rate of extension.

[0196] - Coat breaking strength : the obtained sample was cut off in the No. 3 dumbbell mold, and it was left on the conditions of the temperature of 23 degrees C, and 65% of humidity for 24 hours. It extended at uniform velocity until the sample fractured at the rate of hauling rate 200 mm/min, and it asked for the reinforcement at the time of a sample fracturing, and considered as breaking strength to the cross section to the extension direction of a sample.

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040037

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl. C08F 20/00  
 C08F 4/16  
 C08F 4/629  
 C08K 5/057  
 C08K 5/17  
 C08K 5/541  
 C08K 5/56  
 C08L 33/00  
 C09D133/00  
 C09J133/00  
 C09K 3/10

(21)Application number : 11-216509

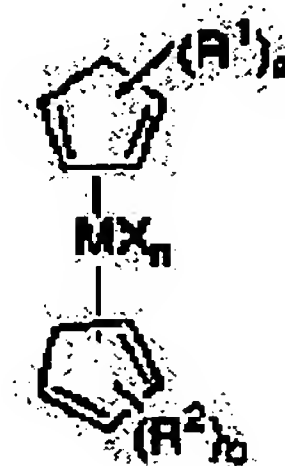
(71)Applicant : SOKEN CHEM &amp; ENG CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1999

(72)Inventor : OKAMOTO HIDEJI  
 UENO HIROSHI**(54) REACTIVE ACRYLIC POLYMER, CURABLE ACRYLIC POLYMER, CURABLE COMPOSITION, CURED MATERIAL AND USE THEREOF****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new acrylic polymer in which polymer end groups are highly controlled by polymerizing an acrylic monomer in the presence of a metallocene catalyst and a thiol compound having at least one reactive silyl groups in the molecule and obtain a curable composition and a cured material from the above acrylic polymer and provide uses thereof.

**SOLUTION:** This reactive acrylic polymer is obtained by polymerizing an acrylic monomer having a polymerizable unsaturated bond in the presence of a metallocene compound represented by the formula [M is a metal of the genus 4A, 4B or 5A of the periodic table, chromium, ruthenium or the like; R1 and R2 are each an aliphatic hydrocarbon group, alicyclic hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group or silicon-containing group which may each be substituted, hydrogen atom, single bond or the like; (a) and (b) are each an integer of 1-4; X is a hydrocarbon group or a halogen atom; (n) is 0 or an integer of [(valence of the metal M)-2] and thiols having at least one reactive silyl group in the molecule. The polymer is characterized in that the residue S-R0 (R0 is a group having a reactive silyl group) obtained by leaving hydrogen atom from thiols having a reactive silyl group is bound to at least one end of the polymer. This curable acrylic polymer, this curable composition, this cured material and uses thereof are each formed from the above reactive polymer.

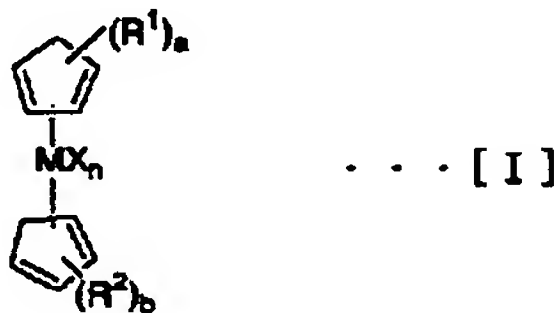
**LEGAL STATUS**



(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 8 F 20/00		C 0 8 F 20/00	4 H 0 1 7
4/16		4/16	4 J 0 0 2
4/629		4/629	4 J 0 1 5
C 0 8 K 5/057		C 0 8 K 5/057	4 J 0 2 8
5/17		5/17	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 29 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平11－216509	(71)出願人	000202350 綜研化学株式会社 東京都豊島区高田 3 丁目29番 5 号
(22)出願日	平成11年 7 月30日 (1999. 7. 30)	(72)発明者	岡 本 秀 二 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会 社研究所内
		(72)発明者	上 野 浩 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会 社研究所内
		(74)代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外 3 名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体およびこれらの用途

(57)【要約】  
【解決手段】本発明の反応性アクリル系重合体は、次式  
〔 I 〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少な  
くとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在  
下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重  
合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有  
するチオール類から水素原子が脱離した残基－S－R<sup>o</sup>  
(ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である)が  
結合していることを特徴としている。また本発明の硬化  
性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体およびこれ  
らの用途は、上記反応性重合体から形成される。  
〔化1〕



換、被置換の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳  
香族炭化水素基、ケイ素含有基、水素原子、単結合等、  
aおよびbは、1～4の整数、Xは炭化水素基またはハ  
ロゲン原子、nは0または金属Mの価数－2の整数であ  
る。  
【効果】本発明により新規な反応性アクリル系重合体が  
提供される。

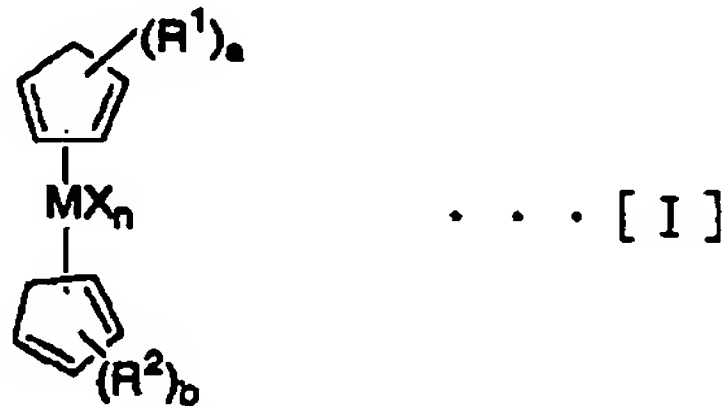
式〔 I 〕中、Mは、周期律表4 A 属、4 B 属、5 A 属の  
金属、クロムおよびルテニウム等、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、置

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>9</sup>（ただし、R<sup>9</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合していることを特徴とする反応性アクリル系重合体；

【化1】



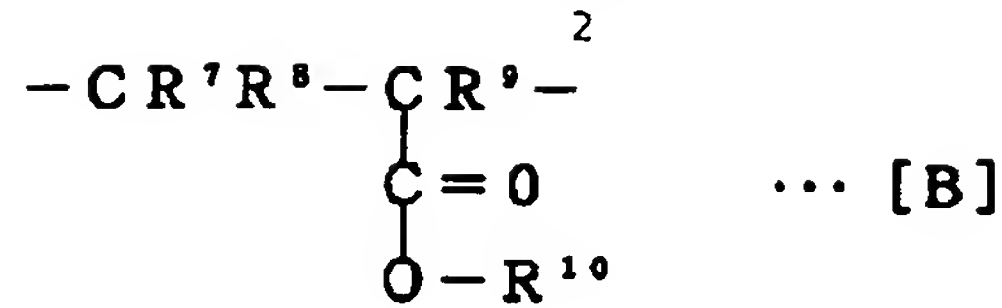
【ただし、上記式〔I〕において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属の金属、クロムおよびルテニウムよりなる群から選ばれる金属であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環族炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基および置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、若しくは、水素原子または単結合のいずれかであり、さらに、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共同して上記式〔I〕で表される化合物中の2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>は、共同して環状構造を形成していてもよく、aおよびbは、それぞれ独立に、1～4の整数であり、Xは水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることのある炭化水素基またはハロゲン原子であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である】。

【請求項2】前記反応性シリル基を有する基であるR<sup>9</sup>が、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基およびブロモシリル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の反応性基を有することを特徴とする請求項第1項記載の反応性アクリル系重合体。

【請求項3】前記反応性アクリル系重合体が、上記式〔I〕で表される化合物、該式〔I〕で表される化合物の誘導体および該〔I〕で表される化合物に含有される金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物または金属とを含有することを特徴とする請求項第1項記載の反応性アクリル系重合体。

【請求項4】前記反応性アクリル系重合体の主鎖が、次式〔B〕で表される繰り返し単位を50～100重量%の量で有することを特徴とする請求項第1項記載の反応性アクリル系重合体；

【化2】



【ただし、上記式〔B〕において、R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、R<sup>10</sup>は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～22の炭化水素基（該炭化水素基は直鎖状であっても側鎖を有していてもよく、また、該炭化水素基あるいは該炭化水素基の側鎖を形成する基中の水素原子の少なくとも一部が、塩素原子、フッ素原子、1級のアミノ基、2級のアミノ基、3級のアミノ基、4級のアミン塩類基、アミド基、イソシアネート基、アルキレンオキサイド基、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基、ブロモシリル基およびグリシジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基、または、反応性官能基で置換されていてもよく、また該炭化水素基は二重結合を有していてもよく、さらに該炭化水素基は、環状構造を有していてもよい）である】。

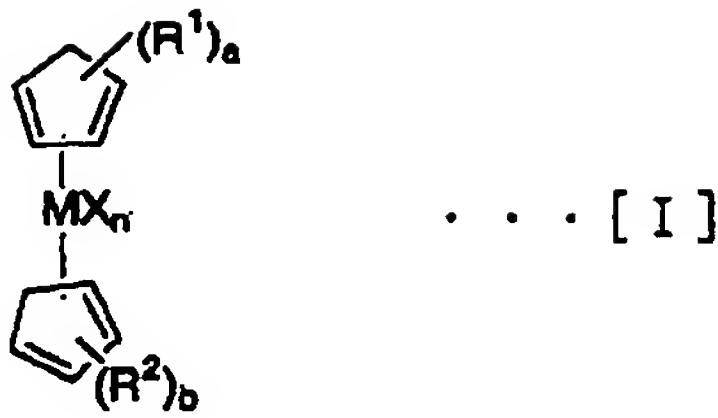
【請求項5】前記反応性アクリル系重合体についてゲルパーミシヨクロマトグラフィにより測定した重量平均分子量が、1000～300000の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載の反応性アクリル系重合体。

【請求項6】前記反応性アクリル系重合体について、ゲルパーミシヨクロマトグラフィにより測定した分散指数（=数平均分子量/重量平均分子量）が、1.2～3.0の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載の反応性アクリル系重合体。

【請求項7】次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体の重合させた重合体であって、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>9</sup>（ただし、R<sup>9</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有することを特徴とする硬化性アクリル系重合体；

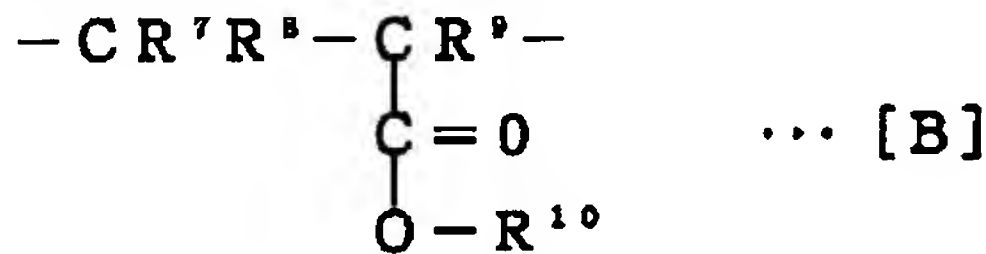
【化3】





〔ただし、上記式〔I〕において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属の金属、クロムおよびルテニウムよりなる群から選ばれる金属であり、R¹およびR²は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環族炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基および置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、若しくは、水素原子または単結合のいずれかであり、さらに、R¹およびR²が共同して上記式〔I〕で表される化合物中の2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR¹またはR²は、共同して環状構造を形成していてもよく、aおよびbは、それぞれ独立に、1～4の整数であり、Xは水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることもある炭化水素基またはハロゲン原子であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である〕；

〔化4〕



〔ただし、上記式〔B〕において、R⁷～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、R¹⁰は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～22の炭化水素基（該炭化水素基は直鎖状であっても側鎖を有していてもよく、また、該炭化水素基あるいは該炭化水素基の側鎖を形成する基中の水素原子の少なくとも一部が、塩素原子、フッ素原子、1級のアミノ基、2級のアミノ基、3級のアミノ基、4級のアミン塩類基、アミド基、イソシアネート基、アルキレンオキサイド基、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基、ブロモシリル基およびグリンジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基、または、反応性官能基で置換されていてもよく、また該炭化水素基は二重結合を有していてもよく、さらに該炭化水素基は、環状構造を有していてもよい）である〕。

〔請求項8〕前記重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰返し単位の有する反応性シリル基が、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基およびブロモシリル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の反

応性シリル基であることを特徴とする請求項第7項記載の硬化性アクリル系重合体。

〔請求項9〕前記硬化性アクリル系重合体についてゲルパーミションクロマトグラフィにより測定した重量平均分子量が、1000～300000の範囲内にあることを特徴とする請求項第7項記載の硬化性アクリル系重合体。

〔請求項10〕前記硬化性アクリル系重合体について、ゲルパーミションクロマトグラフィにより測定した分散指数（＝数平均分子量／重量平均分子量）が、1.2～3.0の範囲内にあることを特徴とする請求項第7項記載の硬化性アクリル系重合体。

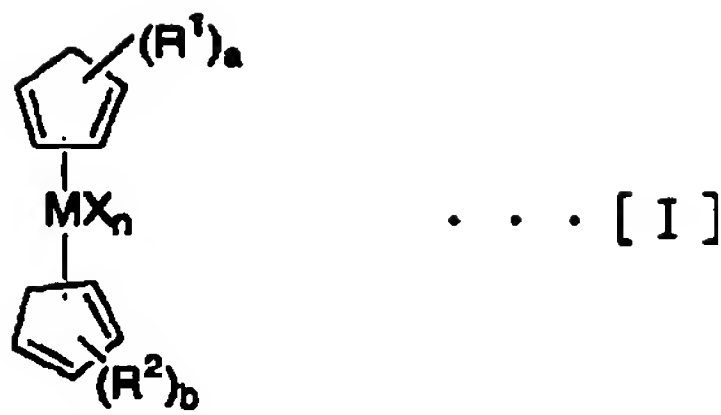
〔請求項11〕上記硬化性アクリル系重合体が、アミン類、スズ系金属触媒、チタン系金属触媒、ビスマス系金属触媒およびアルミニウム系金属触媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の反応促進触媒により硬化可能であることを特徴とする請求項第7項記載の硬化性アクリル系重合体。

〔請求項12〕前記硬化性アクリル系重合体が、シランカップリング剤と反応して硬化するものであることを特徴とする請求項第7項記載の硬化性アクリル系重合体。

〔請求項13〕次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R⁰（ただし、R⁰は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体；および／または次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R⁰（ただし、R⁰は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式〔B〕で表される繰返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰返し単位以外の繰返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有する硬化性アクリル系重合体と、

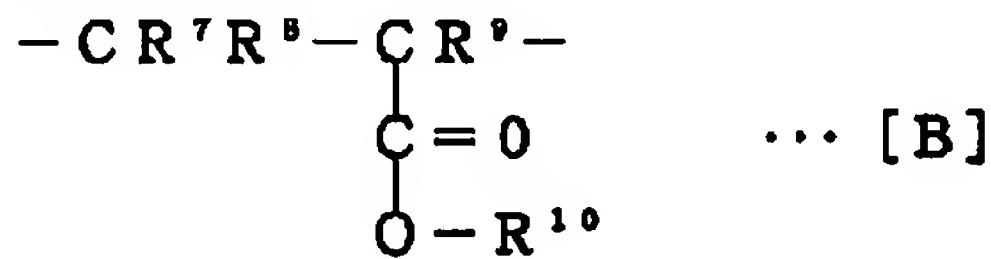
1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下の化合物〔C〕とからなることを特徴とする硬化性組成物；

〔化5〕



〔ただし、上記式〔I〕において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属の金属、クロムおよびルテニウムよりなる群から選ばれる金属であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環族炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基および置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、若しくは、水素原子または単結合のいずれかであり、さらに、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共同して上記式〔I〕で表される化合物中の2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>は、共同して環状構造を形成していてもよく、aおよびbは、それぞれ独立に、1～4の整数であり、Xは水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることもある炭化水素基またはハロゲン原子であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である〕；

〔化6〕



〔ただし、上記式〔B〕において、R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、R<sup>10</sup>は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～22の炭化水素基（該炭化水素基は直鎖状であっても側鎖を有していてもよく、また、該炭化水素基あるいは該炭化水素基の側鎖を形成する基中の水素原子の少なくとも一部が、塩素原子、フッ素原子、1級のアミノ基、2級のアミノ基、3級のアミノ基、4級のアミン塩類基、アミド基、イソシアネート基、アルキレンオキサイド基、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基、ブロモシリル基およびグリンジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基、または、反応性官能基で置換されていてもよく、また該炭化水素基は二重結合を有していてもよく、さらに該炭化水素基は、環状構造を有していてもよい）である〕。

〔請求項14〕前記1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下の化合物〔C〕の有する反応性シリル基が、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基およびブロモシリル基よりなる群から選ばれ

る少なくとも1種類の基であることを特徴とする請求項第13項記載の硬化性組成物。

〔請求項15〕前記硬化性組成物が、アミン類、スズ系金属触媒、チタン系金属触媒、ビスマス系金属触媒およびアルミニウム系金属触媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の反応促進触媒を配合して硬化させるものであることを特徴とする請求項第13項記載の硬化性組成物。

〔請求項16〕前記硬化性組成物が、1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下の化合物〔C〕として、シランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項第13項記載の硬化性組成物。

〔請求項17〕前記硬化性組成物が、使用時において硬化するように包装されていることを特徴とする請求項第13項ないし第17項のいずれかの項記載の硬化性組成物。

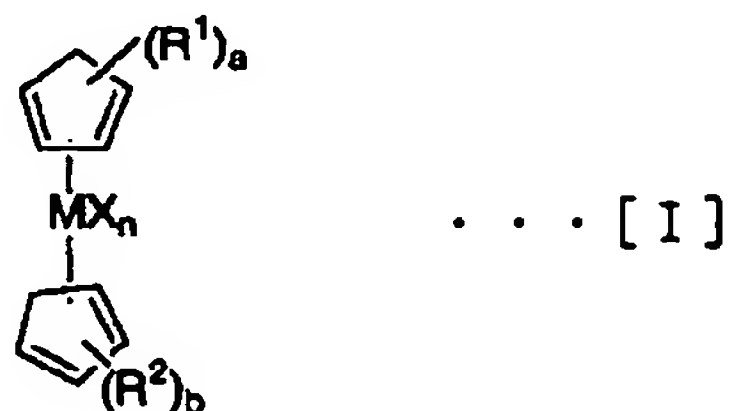
〔請求項18〕次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>0</sup>（ただし、R<sup>0</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体；次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合させた重合体であって、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>0</sup>（ただし、R<sup>0</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式

〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有することを特徴とする硬化性アクリル系重合体；および次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>0</sup>（ただし、R<sup>0</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有する硬化性アクリル系



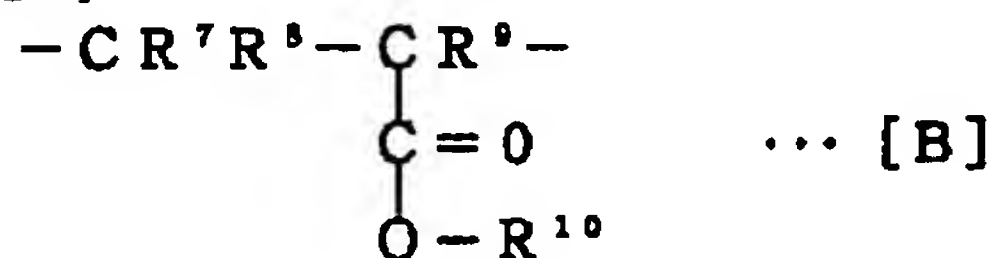
重合体と、1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下の化合物[C]とからなる硬化性組成物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体あるいは組成物を、自己縮合および／または縮合架橋させてなることを特徴とする硬化体；

【化7】



【ただし、上記式【I】において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属の金属、クロムおよびルテニウムよりなる群から選ばれる金属であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環族炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基および置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、若しくは、水素原子または単結合のいずれかであり、さらに、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共同して上記式【I】で表される化合物中の2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>は、共同して環状構造を形成していてもよく、aおよびbは、それぞれ独立に、1～4の整数であり、Xは水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることもある炭化水素基またはハロゲン原子であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である】；

【化8】



【ただし、上記式【B】において、R<sup>7</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、R<sup>10</sup>は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～22の炭化水素基（該炭化水素基は直鎖状であっても側鎖を有していてもよく、また、該炭化水素基あるいは該炭化水素基の側鎖を形成する基中の水素原子の少なくとも一部が、塩素原子、フッ素原子、1級のアミノ基、2級のアミノ基、3級のアミノ基、4級のアミン塩類基、アミド基、イソシアネート基、アルキレンオキサイド基、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基、ブロモシリル基およびグリシジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基、または、反応性官能基で置換されていてもよく、また該炭化水素基は二重結合を有していてもよく、さらに該炭化水素基は、

環状構造を有していてもよい）である】。

【請求項19】前記請求項第1～18項記載の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一種の成分を主成分として含有することを特徴とする塗料。

10 【請求項20】前記請求項第1～18項記載の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一種の成分を主成分として含有することを特徴とする接着剤。

【請求項21】前記請求項第1～18項記載の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一種の成分を主成分として含有することを特徴とする粘着剤。

20 【請求項22】前記請求項第1～18項記載の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一種の成分を主成分として含有することを特徴とする表面被覆剤。

【請求項23】前記請求項第1～18項記載の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一種の成分を主成分として含有することを特徴とするフィルム。

30 【請求項24】前記請求項第1～18項記載の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一種の成分を主成分として含有することを特徴とするシーリング材。

【請求項25】前記請求項第1～18項記載の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一種の成分を主成分として含有することを特徴とする高分子シランカップリング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の技術分野】本発明は、新規な重合触媒を用いた重合によって得られる反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、これらの組成物を用いた硬化性組成物およびこれらの硬化体並びにこれらの用途に関する。

【0002】

50 【発明の技術的背景】従来から、例えばアクリル酸、メタクリル酸、スチレンおよびこれらの誘導体のような重合性二重結合を有する重合性化合物は、ラジカル重合開始剤の存在下に乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法および塊状重合法によって重合可能である。こうしてラジカル重合開始剤により得られる重合物は、成形体、粘着剤、塗料、繊維など種々の用途に利用されるが、得られ

る重合体の反応性基の導入位置や官能基量が物性を左右することが多い。

【0003】これら重合法においては、ラジカル重合開始剤を用いて重合を行い、通常は、重合温度、ラジカル重合開始剤量、ラジカル連鎖移動剤としての有機溶剤やメルカプタン類、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動係数の高いモノマーあるいはダイマーなどの使用量あるいは種類を適宜調整することにより、重合速度、発熱制御等の重合反応の制御、および、分子量や分子量分布等のポリマー分子設計を行っている。

【0004】このため得られる重合体の末端部は、ラジカル重合開始剤として用いた化合物、若しくは、連鎖移動剤として用いた化合物、連鎖移動した際の溶剤化合物などの残基が結合しているか、または、不均化停止した際の不飽和基を有することとなる。つまり、得られる重合体は、末端基までは十分に制御できておらず、種々の末端基を有す重合体の混合物となってしまう。

【0005】このため従来は、末端基制御と重合反応の制御を十分に制御するために、

- 1) 大量のラジカル重合開始剤を用いる方法、
- 2) 官能基を同じくする少量のラジカル重合開始剤と大量のメルカプタン類の連鎖移動剤を併用する方法などが採用されているが、いずれの処方でも十分な重合体末端基の制御ができないか、若しくは重合反応の制御が困難であったりする。

【0006】即ち、1)の方法では、大量のラジカル重合開始剤を用いるため、重合時の発熱が大きく反応の制御が難しく、また、ラジカル重合開始剤同士の副反応や重合開始効率の悪さから、必要とする重合体以外の副生成物が多くなってしまい非効率的である。

【0007】2)の方法では、正触媒となるラジカル重合開始剤と、負触媒である連鎖移動剤の添加量調整を行わないと重合反応が暴走したり、逆に重合反応が失活する為、制御可能な重合反応とするために複雑な処方となってしまう。しかも、得られる重合体の末端制御においても充分ではない。このため、重合体の末端を制御する為の理想的な重合開始剤として、重合開始能力が高く、更には重合の連鎖移動停止などの能力も高く、重合反応において効率の良い開始剤が求められる。

【0008】また、重合方法においても余分な副反応や副生成物が出ない等の観点から、塊状重合法が最も適していると考えられる。しかしながら、一般に、こうした塊状重合法では、重合反応速度が著しく速く、事実上この塊状重合法を制御することはきわめて困難である。また、重合速度が制御できずに高温で生成した重合体は、不均化停止により分子の末端基が不安定な状態となったり、低分子量体化したり、逆に先に生成していた重合体からの水素引き抜きなどにより、重合体の分岐化やゲル化が起こりやすい。このため重合体の分子量、分子量分布などの分子設計が困難になることはもとより、重

合体の分岐化や不均化停止末端などの生成などにより、精密な分子構造の設計が困難となる。さらに、ゲル化物が急激にかつ大量に生成することがあり、最悪の場合、暴走反応による爆発の危険すらある。

- 【0009】こうした中でも、例えば、スチレン、メタクリル酸メチルは、比較的重合速度が遅いという特性を有していることから、塊状重合によっても反応制御が可能であり、古くからその制御法は検討がなされている。そして、こうしたスチレン、メタクリル酸メチル等の塊状重合において、分子量、分子量分布を制御するために、メルカプタンが使用されることがあるが、この場合、使用されるメルカプタンの作用は、重合反応における連鎖移動剤としてのみ作用しており、重合開始においては、重合開始剤の添加もしくは、高温での熱開始重合を利用している。このため、これらの反応で得られる重合体には、重合開始剤由来の化合物が重合体末端に結合しているか、または、熱開始重合の場合には重合体単量体の過氧化物由来の化合物が末端に結合した重合体が含まれるようになり、末端に結合している化合物の厳密な制御ができていない。また、こうしたメルカプタンを用いた塊状重合反応では、重合中におけるメルカプタン消費速度と、開始剤の消費速度が等速に成らず、重合中にメルカプタンが消費され尽くしても開始剤が反応系に残存している為に、均一に反応を制御することが困難であることが多く、また、塊状重合に供されるモノマーにも制限がある。

- 【0010】このような理由から、十分に末端を制御した重合体を得るための重合方法や重合触媒や重合開始剤が、必要とされている。ところで、重合反応は使用するモノマーによって触媒が異なり、例えばエチレン等の重合触媒としてチタノセンのようなメタロセン化合物が用いられているが、このメタロセン化合物は、光重合において増感剤と共に使用することを除けば、このメタロセン化合物は $\alpha$ -オレフィン以外のモノマーの重合触媒として使用することはほとんど知られていない。特開平9-5996号公報には、付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物並びに光重合開始系としてチタノセン化合物および該チタノセン化合物を増感し得る増感剤とを含む光重合組成物において、該組成物がさらに、複素環式チオール化合物を含有するものである光重合性組成物の発明が開示されている。この公報に開示されている発明では、チタノセン化合物は光重合触媒として使用されているのであり、チタノセン化合物を塊状重合の触媒として使用することに関する記載はない。また、この公報に記載されている複素環式チオール化合物は、可視光増感剤である。

- 【0011】一般に、チタノセン化合物のようなメタロセン化合物において、硫黄含有化合物は、メタロセン化合物の触媒作用を低減させる化合物であり、上記のように可視光増感剤のような特定の作用効果を示す化合物と



して硫黄含有化合物を使用することは触媒としてのメタロセン化合物の使用に際しては極めて例外的な使用方法である。即ち、一般には硫黄含有化合物は、触媒としてのメタロセン化合物に対しては触媒毒となる化合物であり、従って、硫黄化合物は、メタロセン化合物を触媒とする反応系に添加されることは通常は考えられない組み合わせである。

【0012】

【発明の目的】本発明は、メタロセン触媒と分子中に反応性シリル基を少なくとも1つ以上有するチオール類化合物とを用いて重合して得られる、重合体末端基を高度に制御した新規なアクリル系重合体、このアクリル系重合体から得られる硬化性組成物、硬化体およびこれらの用途を提供することを目的としている。

【0013】

【発明の概要】本発明の反応性アクリル系重合体は、次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合していることを特徴としている。

【0014】本発明の硬化性アクリル系重合体は、次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体の重合させた重合体であって、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有することを特徴としている。

【0015】本発明の硬化性組成物は、次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体；および／または次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有

するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有する硬化性アクリル系重合体と、1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下の化合物〔C〕とからなることを特徴としている。

【0016】本発明の硬化体は、次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体；次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体の重合させた重合体であって、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体

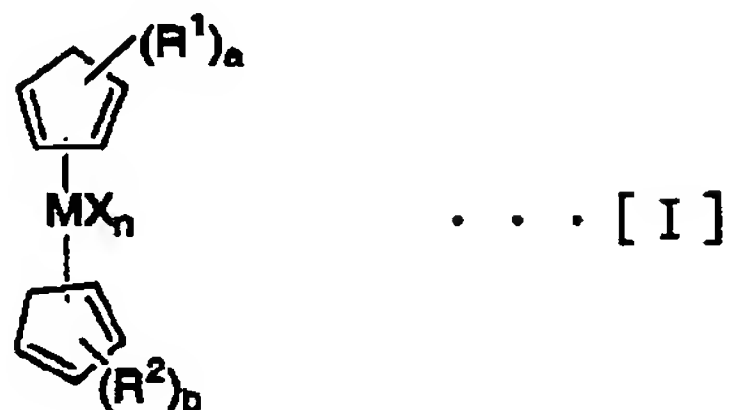
〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有することを特徴とする硬化性アクリル系重合体；および次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合してなり、少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、下記式〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下の量で有すると共に、該式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%の範囲内の量で有する硬化性アクリル系重合体と、1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下の化合物

〔C〕とからなる硬化性組成物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体あるいは組成物を自己縮合お

よび／または縮合架橋させてなることを特徴としている。

【0017】

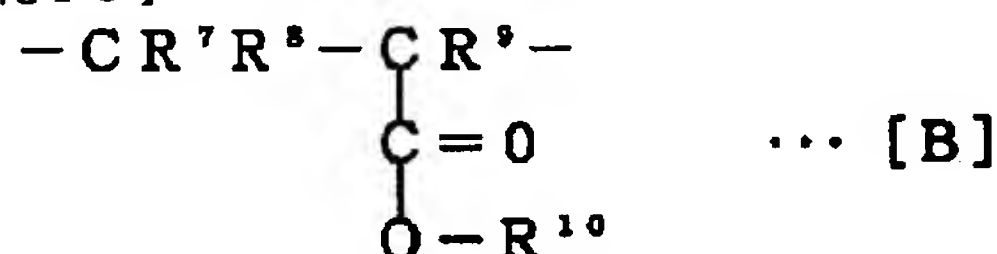
【化9】



【0018】ただし、上記式【I】において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属の金属、クロムおよびルテニウムよりなる群から選ばれる金属であり、R¹およびR²は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環族炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基および置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、若しくは、水素原子または単結合のいずれかであり、さらに、R¹およびR²が共同して上記式【I】で表される化合物中の2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR¹またはR²は、共同して環状構造を形成していてもよく、aおよびbは、それぞれ独立に、1～4の整数であり、Xは水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることもある炭化水素基またはハロゲン原子であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である。

【0019】

【化10】



【0020】ただし、上記式【B】において、R⁷～R⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、R¹⁰は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～22の炭化水素基（該炭化水素基は直鎖状であっても側鎖を有していてもよく、また、該炭化水素基あるいは該炭化水素基の側鎖を形成する基中の水素原子の少なくとも一部が、塩素原子、フッ素原子、1級のアミノ基、2級のアミノ基、3級のアミノ基、4級のアミン塩類基、アミド基、イソシアネート基、アルキレンオキサイド基、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基、プロモシリル基およびグリシジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基、または、反応性官能基で置換されていてもよく、また該炭化水素基は二重結合を有していてもよく、さらに該炭化水素基は、環状構造を有していてもよい）である。

【0021】さらに、本発明の塗料、接着剤、粘着剤、表面被覆剤、フィルム、シーリング材、高分子シランカップリング剤は、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体よりなる群から選ばれる少なくともいずれかの成分を主成分として含有することを特徴としている。本発明のアクリル系重合体は、上記特定の式【I】で表されるメタロセン系化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有すチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体を重合することにより得られる重合体であり、こうして得られたアクリル系重合体は、分子の少なくとも1の末端に使用した反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基-S-R⁰（ただし、R⁰は反応性シリル基を有する基である）が結合しており、この残基は反応性を有している。

【0022】この反応性アクリル系重合体は、主鎖を形成する繰り返し単位として、上記アクリル系単量体から誘導された繰り返し単位【B】を有することが好ましく、さらに、この繰り返し単位【B】以外の繰り返し単位を有していてもよい。本発明のアクリル系重合体は、分子の少なくとも1の末端に反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基が結合しており、この残基に起因して反応性を有している。さらに、主鎖に上記式【B】で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、分子内に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和単量体【D】から誘導される繰り返し単位を特定量導入することにより、このアクリル系重合体は、自己縮合して、あるいは、カップリング剤などと反応して良好に硬化するとの特性を有するようになる。

【0023】即ち、本発明者は、アクリル系モノマーの各種重合について検討を重ねた結果、メタロセン化合物と反応性シリル基を有するチオール類とを併用することにより、良好な特性を有する重合体を得ることができるを見出した。更に触媒としてメタロセン化合物と反応性シリル基を有するチオール類とを使用した各種重合により得られる重合体には、少なくとも一部の分子端部に、反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基である-S-R⁰（R⁰は上記と同様の意味である、以下同様）が結合しており、この基-S-R⁰中に存在するシリル基は、硬化剤に対して反応性を有しており、この重合体の末端にある活性基と硬化剤とが反応して、本発明の重合体は硬化する。このような特性を利用して、本発明の重合体、硬化性組成物、樹脂硬化体は、単独であるいは組み合わせて、例えば、粘着剤、接着剤、塗料用ビヒクル、プライマー用樹脂、インキ用バインダー、セメントやモルタル、金属、ガラス等の無機材料表面の被覆コーティング樹脂、シート成形品（通気性シート、保護シート、遮水シート、制振シート、転写シート、調光シート、帯電防止シート、導電シート、養生シート、遮音シート、遮光シート、化粧シート、マー



キングシート、難燃シート)、フィルム成形品(マーキング、保護フィルム、インキ定着フィルム、ラミネートフィルム)、発泡体(硬質、軟質、半硬質、難燃)、反応性可塑剤、可塑剤、希釈剤、相溶化剤、ポリマー型のシランカップリング剤、シリカ被覆剤、中間原料として、シリコン樹脂のグラフト剤やブロック剤、シリコンゴムの変性剤等としての変性樹脂用原料、マクロマーとしての各種ブロックポリマーなどの樹脂用原料または、改質用原料、添加剤、更には、繊維改質剤、繊維表面処理剤、紙加工剤、紙改質剤、界面活性剤、分散安定剤、分散媒、溶剤、粘度調整剤、吸着剤、毛髪処理剤、トナー用添加剤、帯電制御剤、帯電防止剤、低収縮剤、防曇剤、防汚剤、親水性付与剤、親油性付与剤、医薬担体、農業用担体、化粧品用配合剤、滑剤、ポリマーアロイ用添加剤、ゲルコート剤、FRP用樹脂、FRP樹脂用添加剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用樹脂添加剤、注入成型品用樹脂、UV・EV硬化樹脂用原料、粘着付与剤、各種バインダー(磁気記録媒体、鑄造用、焼成体用、グラスファイバーサイジング材)、RIM用ウレタン改質剤、合わせガラス用樹脂、制振材、遮音材、分離膜用樹脂、防音材、吸音材、人工皮革、人工皮膚、合成皮革、各種工業用部品、日用品、トイレタリー用成型品、アクリルシリコンゴム、アクリルシリコンゴム改質剤、アクリルシリコンフォーム改質剤、シリコンゴム改質剤、シリコンフォーム可塑剤、シリコンフォーム改質剤、アクリルゴム改質剤などとして使用することができる。

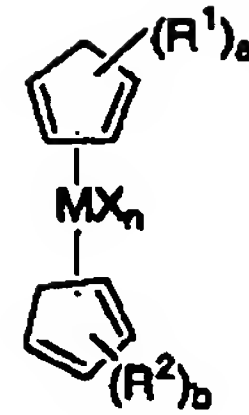
#### 【0024】

【発明の具体的な説明】次の本発明の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体およびこれらの用途について具体的に説明する。本発明の反応性アクリル系重合体および硬化性アクリル系重合体は、触媒として、次式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子内に反応性シリル基を有するチオール類を使用し、この触媒の存在下に、重合性不飽和化合物を重合して得られる重合体である。そして、この重合体には、少なくとも1の末端に触媒として使用した反応性シリル基を有するチオール類から水素原子が脱離した残基(—S—R<sup>0</sup>)が結合している。ここでは、R<sup>0</sup>は反応性シリル基を有する基である。

【0025】本発明で重合触媒として使用される有機金属化合物は、次式〔I〕で表すことができる。

#### 【0026】

#### 【化11】



...〔I〕

【0027】ただし、上記式〔I〕において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属の金属、クロムおよびルテニウムよりなる群から選ばれる金属である。具体的にはMは、チタン、ジルコニウム、クロム、ルテニウム、バナジウム、パラジウム、錫などである。また、式〔I〕において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環族炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基、および置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、水素原子または単結合のいずれかである。

【0028】さらに、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共同して該2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>は、共同して環状構造を形成していてもよい。また、式〔I〕において、aおよびbは、それぞれ独立に、1～4の整数であり、Xは塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子または水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることのある炭化水素基であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である。

【0029】このような有機金属化合物の例としては、ジシクロペンタジエン-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエン-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,5,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ビル-1-イル)-フェニ-1-イルのようなチタノセン化合物；ジシクロペンタジエニル-Zr-ジクロライド、ジシクロペンタジエン-Zr-ビスフェニル、ジシクロペンタジエン-Zr-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Zr-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Zr-ビス-2,5,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Zr-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Zr-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Zr-ビス-2,3,



4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Zr-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Zr-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Zr-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ビル-1-イル)-フェニ-1-イル)のようなジルコノセン化合物；ジシクロペンタジエニル-V-クロライド、ビスメチルシクロペンタジエニル-V-クロライド、ビスペンタメチルシクロペンタジエニル-V-クロライド、ジシクロペンタジエニル-Ru-クロライド、ジシクロペンタジエニル-Cr-クロライドなどを挙げることができる。これらの有機金属化合物は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0030】この有機金属化合物は、通常の触媒量で使用することができ、具体的には、重合させようとする重合性不飽和化合物100重量部に対して、通常は1～0.001重量部、好ましくは0.01～0.005重量部の量で使用される。また、本発明で上記有機金属化合物と共に使用されるチオール類は、反応性シリル基を有するチオール類であり、通常この反応性シリル基を有するチオール類は次の式 $HS-R^o$ で表される化合物である。

【0031】ここで $R^o$ はシリル基を有する基であり、具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルモノメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルモノフェニルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルモノメトキシシラン、3-メルカプトプロピルモノメチルジエトキシシラン、4-メルカプトブチルトリメトキシシランおよび3-メルカプトブチルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0032】このような反応性シリル基を有するチオール類は、反応に際して主として有機金属化合物によって水素原子が引き抜かれて、 $\cdot S-R^o$ ラジカルが生じ、このラジカルが形成されるポリマーの少なくとも1の末端に導入されるものと考えられる。そして、このようにしてポリマーの末端に導入された反応性シリル基は、この反応によって活性を失うことなく、導入されたシリル基の有する活性がそのまま保持される。

【0033】このような反応性シリル基を有するチオール類 $HS-R^o$ から水素原子が脱離することにより、 $\cdot S-R^o$ が生じ、このラジカルが重合性不飽和化合物に結合して活性化することにより重合が開始する。そして、本発明で使用される有機金属化合物は、この反応性シリル基を有するチオール類 $HS-R^o$ から水素原子を引き抜き、反応性シリル基を有するチオール類を活性化するために使用される。従って、反応性シリル基を有するチオール類を単独で使

て、有機金属化合物は、上述のように主として反応性シリル基を有するチオール類を活性化するために使用され、通常は、用いたのと同じの構造の有機金属化合物、即ち、前記式〔I〕で表される化合物として存在するが、その一部は、反応性シリル基を有するチオール類、重合性不飽和化合物およびこれらの誘導体と結合していることもあり、また、反応の進行と共に、この有機金属化合物が分解して金属が反応系に含有されることもある。

【0034】上記反応性シリル基を有するチオール類の使用量は得ようとする重合体の特性を考慮して適宜設定することができる。即ち、反応系における反応性シリル基を有するチオール濃度が増大すると単位時間あたりの重合率が高くなり、また、到達重合率も高くなる。この際、有機金属化合物の量が多くなると単位時間あたりの重合率が高くなるが、到達重合率には大きな影響を及ぼさない。また、有機金属化合物の使用量は、得られる重合体の分子量に対してほとんど影響を与えないが、この有機金属化合物を使用しないと、反応は有効には進行しない。さらに、チオール類の使用量を多くすると重合速度が高くなる。こうした傾向から、本発明の触媒において、有機金属化合物が反応全体において活性化触媒的に作用し、チオール類は、重合開始作用がある（重合開始種的に作用する）と考えられる。このように本発明の触媒において、反応性シリル基を有するチオール類の使用量は、分子量、重合率の律則となっていると考えられる。

【0035】従って、反応性シリル基を有するチオール類の使用量は、得ようとする重合体の分子量、重合速度等を考慮して適宜設定することができるが、反応を円滑に進め、かつ反応を暴走させないためには、有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類とは通常は100:1～1:50000の範囲内のモル比、好ましくは10:1～1:10000のモル比で使用される。

【0036】なお、この反応性シリル基を有するチオール類は、反応開始時に全量添加することもできるし、反応性シリル基を有するチオール類を最初に加えて、所望の時間反応させた後、さらに反応性シリル基を有するチオール類を追加添加することもできるし、反応性シリル基を有するチオール類と重合性不飽和化合物の両者を追加添加することもできる。このように反応性シリル基を有するチオール類の追加添加、あるいは、反応性シリル基を有するチオール類と重合性不飽和化合物との追加添加により、重合率が向上する。

【0037】本発明の反応性アクリル系重合体は、上記特定の式〔I〕で表される有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類とを用いて重合性不飽和化合物を反応させることにより得られるものであるが、この反応性シリル基を有するチオール類に加えて、本発明では、さらに、エチルメルカブタン、ブチルメルカブタ

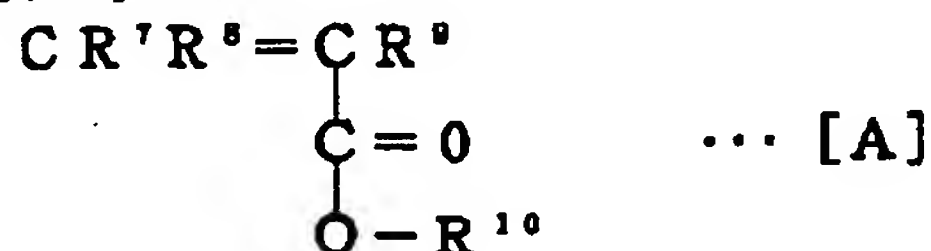
ン、ヘキシルメルカプタン、ターシャリドデシルメルカプタン、ノルマルドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のチオール基以外の官能基を有しないアルキルチオール類、フェニルメルカプタン、ベンジルメルカプタン等のチオール基以外の官能基を有しない芳香族系チオール類等のチオール化合物や、β-メルカプトプロピオン酸、メルカプトエタノール、チオフェノールなどのような、チオール基以外にも官能基を有するチオール類、更には、トリチオグリセリンやペンタエリスリートをβ-メルカプトプロピオン酸にてエステル化した多官能チオール化合物、また、ポリサルファイド系ポリマーのような活性のチオール基を有すポリマー型チオールを併用することも可能である。

【0038】さらに、本発明では、重合開始触媒としての上記有機金属化合物および反応性シリル基を有するチオール類以外に、重合速度や重合度を調整することを目的として、ジスルフィド化合物、トリスルフィド化合物、テトラスルフィド化合物を使用することができる。ここで使用することができる重合調整剤として使用されるジスルフィド化合物、トリスルフィド化合物、テトラスルフィド化合物の例としては、ジエチルトリスルフィド、ジブチルトリスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、ビス(4-ヒドロキシブチル)テトラスルフィド、ビス(3-ヒドロキシブチル)トリスルフィド、ビス(3-カルボキシブチル)トリスルフィド、ビス(3-カルボキシブチル)テトラスルフィド、ビス(3-ブチルトリメトキシシラン)ジスルフィド、ビス(3-ブチルトリエトキシシラン)テトラスルフィドなどを挙げることができる。これらのスルフィド化合物は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。このようなスルフィド化合物は、本発明の重合において、重合を失活させない程度に使用することができ、具体的には、重合させようとする重合性不飽和化合物100重量部に対して、通常は50~0重量部、好ましくは20~0.005重量部の量で使用される。

【0039】本発明の反応性アクリル系重合体を形成する主鎖は、以下に記載するような重合性不飽和化合物を重合させることにより形成される。このような重合性不飽和化合物の例としては、次式[A]および[A-1]~[A-2]で表され重合性不飽和化合物を挙げることができる。

【0040】

【化12】

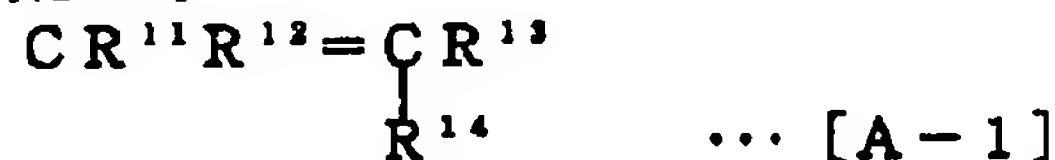


【0041】ただし、上記式[A]において、R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>

はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、R<sup>10</sup>は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1~22の炭化水素基(該炭化水素基は直鎖状であっても側鎖を有していてもよく、また、該炭化水素基あるいは該炭化水素基の側鎖を形成する基中の水素原子の少なくとも一部が、塩素原子、フッ素原子、1級のアミノ基、2級のアミノ基、3級のアミノ基、4級のアミン塩類基、アミド基、イソシアネート基、アルキレンオキサイド基、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基、ブromoシリル基およびグリシジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基、または、反応性官能基で置換されていてもよく、また該炭化水素基は二重結合を有していてもよく、さらに該炭化水素基は、環状構造を有していてもよい)である。即ち、このR<sup>10</sup>の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基を挙げることができる。この基R<sup>10</sup>を構成する水素原子の少なくとも一部は、ハロゲン原子、スルホン酸基、グリシジル基等で置換されていてもよい。

【0042】

【化13】



【0043】ただし、式[A-1]において、R<sup>11</sup>~R<sup>13</sup>は、前記R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>と同じ意味であり、R<sup>14</sup>は、水酸基、-CO-NH<sub>2</sub>基、-CN基、グリシジル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリルエーテル基、アルキルエーテル基のいずれかの基である。この基R<sup>14</sup>を構成する水素原子の少なくとも一部は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。また、この基R<sup>14</sup>は、アルキレングリコールから誘導される構成単位、メチロール基、アルコキシアミド基を有する基であってもよい。

【0044】

【化14】



【0045】ただし、式[A-2]において、R<sup>15</sup>およびR<sup>17</sup>は、前記R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>と同じ意味であり、R<sup>16</sup>およびR<sup>18</sup>は、それぞれ独立に、カルボキシ基、水酸基、-CO-NH<sub>2</sub>基、-CN基、グリシジル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基のいずれかの基である。この基R<sup>16</sup>およびR<sup>18</sup>を構成する水素原子の少なくとも一部は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。また、この基R<sup>16</sup>およびR<sup>18</sup>はR<sup>11</sup>およびR<sup>17</sup>の結合した2個の炭素原子と

共同して環状構造を形成していてもよく、この環状構造が2重結合を有していてもよい。

【0046】このような重合性不飽和化合物の具体例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。アクリル酸およびアクリル酸アルカリ金属塩などの塩；メタアクリル酸およびメタクリル酸アルカリ金属塩などの塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルのようなアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジルのようなアクリル酸アリールエステル；アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピルのようなアクリル酸アルコキシアルキル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルのようなメタアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルのようなメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸エトキシプロピルのようなメタクリル酸アルコキシアルキル；エチレングリコールのジアクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジアクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジアクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジアクリル酸エステルのような（ポリ）アルキレングリコールのジアクリル酸エステル；エチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステルのような（ポリ）アルキレングリコールのジメタアクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリル酸エステルのような多価アクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリメタクリル酸エステルのような多価メタクリル酸エステル；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；酢酸ビニル；塩化ビニリデン；アクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸-2-クロロエチルのようなハロゲン化ビニル化合物；アクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールのアクリル酸エステル；メタクリル

酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールのメタクリル酸エステル；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有重合性化合物；アクリロイルアジリジン、メタクリロイルアジリジン、アクリル酸-2-アジリジニルエチル、メタクリル酸-2-アジリジニルエチルのようなアジリジン基含有重合性化合物；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、アクリル酸グリシジルエーテル、アクリル酸-2-エチルグリシジルエーテル、メタクリル酸-2-エチルグリシジルエーテルのようなエポキシ基含有ビニル単量体；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸またはメタクリル酸とポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物のようなヒドロキシ基含有ビニル化合物；フッ素置換メタクリル酸アルキルエステル、フッ素置換アクリル酸アルキルエステル等の含フッ素ビニル単量体；（メタ）アクリル酸を除く、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和カルボン酸、これらの塩並びにこれらの（部分）エステル化合物および酸無水物；2-クロロエチルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニルのような反応性ハロゲン含有ビニル単量体；メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシエチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体；ならびに、エチルデンノルボルネン、イソブレン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、クロロブレン、ブタジエン、メチルブタジエン、シクロブタジエン、メチルブタジエンのようなジエン化合物。

【0047】その他、ビニル基を重合したモノマー末端にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー類等（例えば、フッ素系モノマー、シリコン含有モノマー、マクロモノマー、スチレン、シリコン等）を例示することができる。これらの重合性不飽和化合物は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらの重合性不飽和化合物は、反応条件において、液体であっても固体であってもよく、また気体であってもよいが、操作の簡便さから反応の際に液体であるモノマーを用いることが好ましい。

【0048】本発明の重合体は、有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類とからなる重合用触媒の存在下に、重合性不飽和化合物の各種重合法によって得られる重合体であり、少なくとも1の分子末端に、反応性シリル基を有するチオール類から硫黄原子に結合した水素が脱離した・S-R<sup>o</sup>が結合している。上記のような重合性不飽和化合物を重合させることにより、使用する重合性不飽和化合物に対応して、その主鎖中には、例

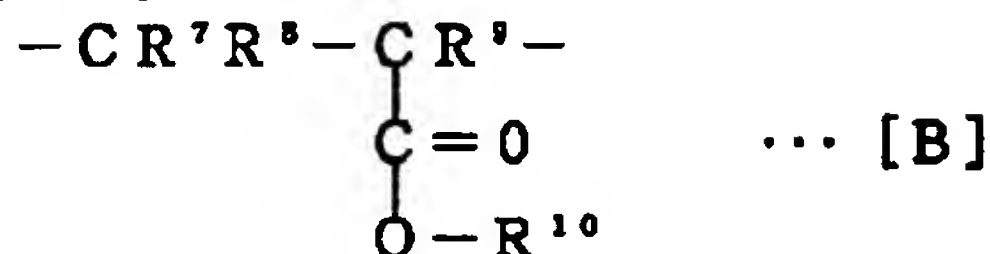


23

えば次式〔B〕および〔B-1〕～〔B-2〕で表される繰り返し単位が形成される。

〔0049〕

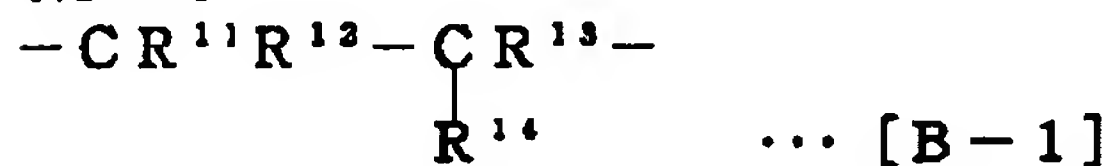
〔化15〕



〔0050〕ただし、上記式〔B〕において、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}^{10}$ は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～22の炭化水素基（該炭化水素基は直鎖状であっても側鎖を有していてもよく、また、該炭化水素基あるいは該炭化水素基の側鎖を形成する基中の水素原子の少なくとも一部が、塩素原子、フッ素原子、1級のアミノ基、2級のアミノ基、3級のアミノ基、4級のアミン塩類基、アミド基、イソシアネート基、アルキレンオキサイド基、ヒドロキシシリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、クロロシリル基、ブromoシリル基およびグリシジル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基、または、反応性官能基で置換されていてもよく、また該炭化水素基は二重結合を有していてもよく、さらに該炭化水素基は、環状構造を有していてもよい）である。即ち、この $\text{R}^{10}$ の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基を挙げることができる。この基 $\text{R}^{10}$ を構成する水素原子の少なくとも一部は、ハロゲン原子、スルホン酸基、グリシジル基等で置換されていてもよい。

〔0051〕

〔化16〕



〔0052〕ただし、式〔B-1〕において、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、前記 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ と同じ意味であり、 $\text{R}^{14}$ は、水酸基、 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{CN}$ 基、グリシジル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリルエーテル基、アルキルエーテル基のいずれかの基である。この基 $\text{R}^{14}$ を構成する水素原子の少なくとも一部は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。また、この基 $\text{R}^{14}$ は、アルキレングリコールから誘導される構成単位、アルコキシシリル基、アルキルアルコキシシリル基、メチロール基、アルコシアミド基を有する基であってもよい。

〔0053〕

〔化17〕

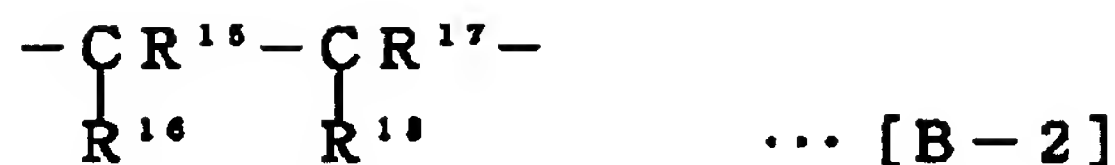
10

20

30

40

24

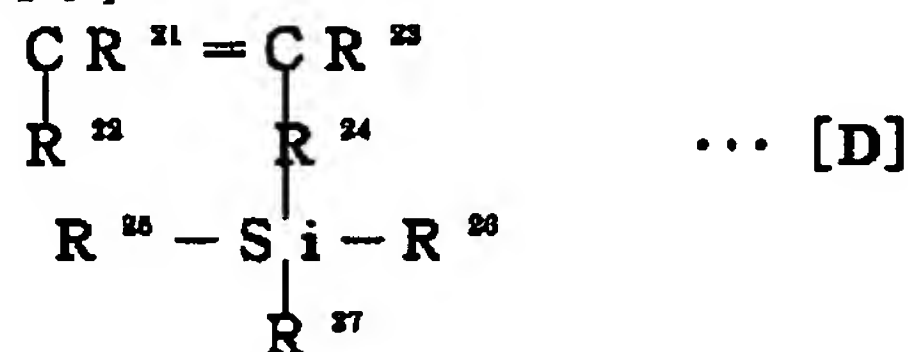


〔0054〕ただし、式〔B-2〕において、 $\text{R}^{15}$ および $\text{R}^{17}$ は、前記 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ と同じ意味であり、 $\text{R}^{16}$ および $\text{R}^{18}$ は、それぞれ独立に、カルボキシ基、水酸基、 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{CN}$ 基、グリシジル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基のいずれかの基である。この基 $\text{R}^{16}$ および $\text{R}^{18}$ を構成する水素原子の少なくとも一部は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。また、この基 $\text{R}^{16}$ および $\text{R}^{18}$ は $\text{R}^{15}$ および $\text{R}^{17}$ の結合した2個の炭素原子と共同して環状構造を形成していてもよく、この環状構造が2重結合を有していてもよい。

〔0055〕また、本発明の反応性アクリル系重合体を製造するに際して、反応性シリル基を有する重合性不飽和単量体〔D〕を共重合させることができる。ここで使用される反応性シリル基を有する重合性不飽和単量体〔D〕は、例えば次式で表すことができる。

〔0056〕

〔化18〕



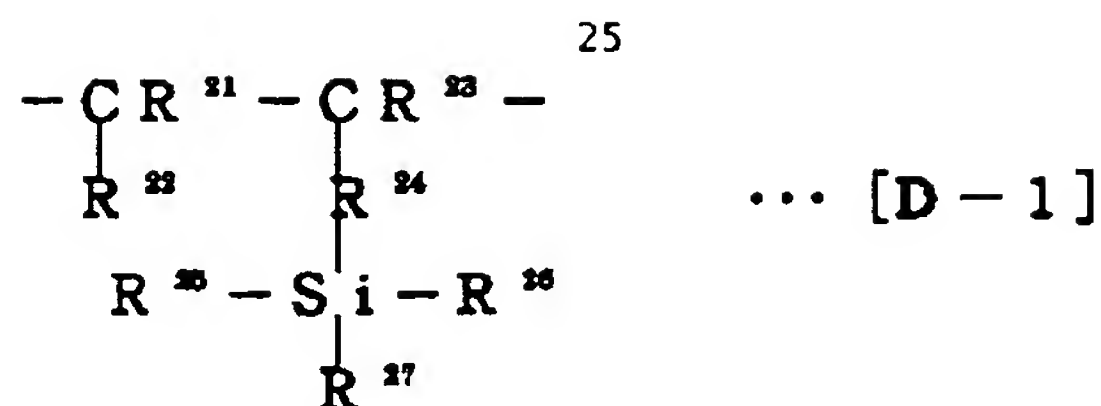
〔0057〕ただし、上記式において、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{23}$ は前記 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ と同じ意味であり、 $\text{R}^{22}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{CN}$ 基、グリシジル基、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリルエーテル基、アルキルエーテル基、アルコキシシリル基、アルキルアルコキシシリル基のいずれかの基または原子である。この基 $\text{R}^{22}$ が水素原子、ハロゲン原子以外の基である場合において、この基を構成する水素原子の少なくとも一部は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。また、この基 $\text{R}^{22}$ は、アルキレングリコールから誘導される構成単位、アルコキシシリル基、アルキルアルコキシシリル基、メチロール基、アルコシアミド基を有する基であってもよい。また、 $\text{R}^{24}$ は、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$ 等の2価の基または単結合である。さらに、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子のいずれかである。

〔0058〕上記式〔D〕で表される化合物を共重合させることにより、次式〔D-1〕で表される繰り返し単位が主鎖に導入される。

〔0059〕

〔化19〕

50



【0060】ただし、上記式〔D-1〕において、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{27}$ は、上記式〔D〕におけるのと同じ意味である。本発明の反応性アクリル系重合体の主鎖には、上記式〔D-1〕で表される繰り返し単位は、全繰り返し単位中に1～50重量%の量で導入されていることが好ましく、さらに5～30重量%の量で導入されていることが特に好ましい（この導入率は、モノマー換算値である）。このような量で繰り返し単位〔D-1〕を導入することにより、この反応性アクリル系重合体は、自己反応硬化性を有するようになると共に、例えば反応性のアルコキシシリル基を有すシランカップリング剤、シラノール化合物、テトラエトキシチタン等のアルコキシ金属や、金属アルコレート等の金属キレート化物、シリコン樹脂のようなアルコキシシリル基を有す樹脂組成物と反応して硬化体を良好に形成することができるようになる。なお、上記式〔D-1〕で表される繰り返し単位は、化合物〔D〕を用いることにより導入できるほか、アクリル系重合体を調製した後、反応性シリル基を有する化合物と得られたアクリル系重合体とを反応させることによっても導入することが可能である。

【0061】上記のような式〔D-1〕で表される繰り返し単位を形成可能な単量体〔D〕の例としては、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ビニル-モノクロロジメトキシシラン、 $\gamma$ -ビニル-トリクロロシラン、 $\gamma$ -ビニル-ジクロロ-モノメチルシラン等のビニル基に反応性シリル基が直接導入されたビニル化合物単量体； $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルモノメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の反応性の高い（メタ）アクリロイル基に反応性シリル基が導入されているアクリル系単量体；更には、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン等のように重合性不飽和基を有す化合物に反応性シリル基が導入されている重合性単量体を挙げることができる。

【0062】上記反応性アクリル系重合体、特に上記式〔D-1〕で表される繰り返し単位を有する硬化性アクリル系重合体は、式〔I〕で表される化合物および反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、上記重合性不飽和化合物を（共）重合させることにより製造することができる。この反応は溶媒、分散媒の有無に拘わらず行うことができるが、反応性シリル基の安定性の面から、非水系の重合が好適である。

【0063】この重合反応は、通常は、不活性ガス雰囲気

気中で行われ、通常のラジカル重合法で行われる条件を使用することができる。従って、この重合反応系には、酸素のような活性ガスは存在しない。ここで使用される不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスおよび炭酸ガスを挙げることができる。なお、本発明は、上記のように特定の有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類との存在下に、重合性不飽和化合物を重合させることにより得られる、少なくとも1の末端（多くの場合重合体のほとんどの末端）に反応性シリル基を有するチオール類から硫黄原子に結合している水素原子が脱離した残基（ $-\text{S}-\text{R}^0$ ）が結合している重合体である。

【0064】この重合において、触媒として使用される上述の式〔I〕で表される有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類とからなる重合用触媒は、通常触媒量で使用することができるが、上記重合性不飽和化合物の不飽和基モル数1モルに対し、式〔I〕で表される有機金属化合物は通常は0.0000001～0.0001モル、好ましくは、使用する反応性シリル基を有するチオール類のモル数に合わせ、有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類とのモル比が10：1～1：10000になるように使用する。反応性シリル基を有するチオール類は、通常は0.00001～0.7モル、好ましくは0.0001～0.5モルの範囲内で使用される。

【0065】こうした重合反応は、重合性不飽和化合物の種類によって、加熱あるいは加温下に行うこともできるし、冷却しながら行うこともできるが、この重合反応温度は0～150℃の範囲内に設定することが好ましく、さらに25～120℃の範囲内に設定することが特に好ましい。重合反応温度を上記範囲内に設定することにより、反応を暴走させることなく安定に進行させることができる。使用する重合性不飽和化合物の不飽和基の活性にもよるが、比較的重合性の高いアクリル酸エステル系の重合性不飽和化合物を用いた場合でも、反応温度を0℃以下とした場合、式〔I〕で表す有機金属化合物および反応性シリル基を有するチオール類の触媒としての活性が低くなり、十分な重合率を達成するために必要な時間が長くなり、効率が悪い。さらに、スチレン型不飽和化合物のように重合活性が低い化合物を用いた場合でも、25℃以上の条件であれば、十分な重合率を達成することができる。

【0066】また、反応温度を150℃以上とした場合は重合反応中に著しい発熱による暴走反応の危険性が生ずる。重合温度を120℃以下と設定することにより反応を暴走させることなく、反応の円滑な進行を維持することができる。本発明の重合において、反応時間は、重合率、分子量等を考慮して適宜設定することができるが、例えば上記のような条件では反応時間は、通常は2～12時間、好ましくは2～8時間の範囲内に設定する



ことが好ましい。

【0067】この重合反応は、反応物の温度を下げ、さらに好ましくはベンゾキノンなどの重合反応停止剤を添加することにより停止することができる。上記のように重合を行うことにより、通常は40%以上、好ましくは60%以上の重合率の重合体を得られる。また、得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いて測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は、通常は500～1000000、好ましくは1000～300000の範囲内にあり、数平均分子量（M<sub>n</sub>）は、通常は500～1000000、好ましくは1000～100000の範囲内にある。また、分散指数（＝数平均分子量／重量平均分子量）は、通常は1.02～9.0、好ましくは1.2～3.0の範囲内にある。

【0068】本発明の重合触媒を用いて重合させることにより得られる重合体中には、特に脱灰工程を設けない場合には、有機金属化合物が混在している。また、得られる重合体の分子の末端の少なくとも一部には、用いたチオール類から誘導される硫黄含有基が結合している。即ち、上記のような触媒を用いた重合では、重合開始種として、反応性シリル基を有するチオール類を用いているが、通常これら反応性シリル基を有するチオール類は単独では重合開始種としての活性を有していない。しかし、式〔I〕で表される有機金属化合物を用いた場合、反応性シリル基を有するチオール化合物から誘導され得る反応性シリル基を有するチオール基が、有機金属触媒により重合開始可能な活性種となり、モノマーに対し開始種となり得る。この為、この反応においてモノマー量に対する反応性シリル基を有するチオール類の量が増大することにより、単位時間当たりの重合率は向上する。そして、得られる重合体の重合開始末端には、用いた反応性シリル基を有するチオール類から誘導される硫黄含有基が結合することとなる。但し、ここで用いた反応性シリル基を有するチオール類は、重合開始種として作用する以外に、連鎖移動剤としても作用しており、反応性シリル基を有するチオール類の量により、分子量（重合度）および重合率が大きく左右される。これらの現象から推察するに、本反応での重合の進行および、停止は、ラジカル重合であると推察できる。また、連鎖移動により水素引き抜きをされた反応性シリル基を有するチオール類の有するチオラジカル（・S）は、再び、重合開始種として、モノマーを攻撃する。この為、本重合法にて得られるポリマーは、反応性シリル基を有するチオール類の使用量に拘わらず、生成した重合体の末端に、用いた反応性シリル基を有するチオール類から誘導される硫黄含有基が結合することとなる。

【0069】本発明の反応系は、アルコールなどの極性有機溶媒や、水などの分散媒中においても、溶液重合や塊状重合で行った場合と同様に重合ができることから、

重合における反応はラジカル反応が支配的と考えられる。その為、得られる重合体の反応停止末端は、シリル基を有するチオール類による連鎖移動による水素、または、ラジカル化したチオラジカルを有するチオール類および成長ポリマーラジカルとのラジカルカップリングによるシリル基を有するチオール類から誘導される硫黄含有基であると考えられる。

【0070】得られる重合体中には、有機金属化合物が、そのままの形で、あるいは他の有機基と結合して、さらには金属として残留する。また、反応性シリル基を有するチオール類は、直接重合体の生成反応に寄与し、自らが分解しながら反応が進行することから、反応性シリル基を有するチオール類から誘導される末端基が、重合体末端に導入される。

【0071】このように末端に結合している反応性シリル基を有するチオール類から誘導される基中の反応性シリル基の活性は上記重合によって損なわれることはなく、調製された重合体においてもその活性は保持される。上記の推定および反応進行は、本発明の反応における種々の現象から本発明者が最も合理的に推定できると考えているものであり、本発明がこれによって限定されるものではないことは勿論である。

【0072】また、本発明の硬化性アクリル系重合体は、上記式〔I〕で表されるメタロセン化合物および分子中に少なくとも1つの反応性シリル基を有するチオール類の存在下に、重合性不飽和結合を有するアクリル系単量体の重合させた重合体であって、少なくとも1の末端にチオール類から水素原子が脱離した残基－S－R<sup>o</sup>（ただし、R<sup>o</sup>は反応性シリル基を有する基である）が結合している反応性アクリル系重合体を含み、該反応性アクリル系重合体の主鎖が、上記式〔B〕で表される繰り返し単位を99重量%以下、好ましくは95～70重量%の量で有すると共に、この式〔B〕で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として分子中に1つ以上の反応性シリル基を有する重合性不飽和化合物単量体

〔D〕から誘導される繰り返し単位を1～50重量%、好ましくは5～30重量%の範囲内の量で有する。

【0073】この硬化性アクリル系重合体は、上記式〔B〕で表される繰り返し単位を有し、さらに、上記式〔D〕で表される重合性不飽和化合物単量体から誘導される繰り返し単位を有するが、さらに、例えば〔B－1〕および〔B－2〕で表される繰り返し単位、その他（エチレンやプロピレンなどの2、3量体）などの反応性不飽和結合を有する単量体から誘導される繰り返し単位を有していても良い。これらの他の単量体から誘導される繰り返し単位の共重合量は、通常は0～40重量%、好ましくは0～20重量%である。なお、本発明における重合量は、（共）重合体中における各繰り返し単位の共重合量は、全体を100重量%としたときの値である。



【0074】このような硬化性アクリル系重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いて測定した重量平均分子量（Mw）は、通常は500～1000000、好ましくは1000～300000の範囲内にあり、数平均分子量（Mn）は、通常は500～1000000、好ましくは1000～100000の範囲内にある。また、分散指数（＝数平均分子量／重量平均分子量）は、通常は1.02～9.0、好ましくは1.2～3.0の範囲内にある。

【0075】このような硬化性アクリル系重合体は、溶剤を含んだ状態もしくは、樹脂分として100%の状態  
10 で、通常は粘稠な液体であるが、硬化剤等を配合して反応させることにより硬化する。そして、この硬化体は、弾性および可撓性を有している。上記のような繰り返し単位を有し、重合体の末端にシリル基を有するチオール類から誘導される成分単位を有するアクリル系重合体は、主鎖中に導入された式〔D〕に由来する反応性シリル基および分子末端に導入された反応性シリル基は、高い反応性を有しており、この硬化性アクリル系重合体は、自己縮合反応、縮合架橋反応、あるいは、自己縮合  
20 反応と縮合架橋反応とを併合させることにより、硬化するとの特性を有している。

【0076】本発明の硬化性アクリル系重合体は、単独で重合硬化することができるし、また、反応促進触媒を用いて反応硬化させることができる。すなわち、本発明の硬化性アクリル系重合体を硬化する際に使用する反応促進触媒としては、アミン類、スズ系金属触媒、チタン系金属触媒、ビスマス系金属触媒およびアルミニウム系金属触媒を挙げることができる。

【0077】本発明で反応促進触媒として使用可能なア  
30 ミン類の例としては、トリエチルアミン、トリメチルアミン、アニリンおよびバラトルイジン等の塩基性アミノ基を有す化合物を挙げることができ、スズ系金属触媒の例としては、ジブチルスズジラウレート、ビス-アセチルアセトナト-ジブチルスズ、ジブチルスズジマレエートおよびジマレエートスズ等の4価または2価の有機スズ系化合物を挙げることができ、チタン系金属触媒の例としては、テトラブロボキシチタン、テトラブトキシチタン、ジメチル-ジメトキシチタンおよびジブチルチタンを挙げることができ、ビスマス系金属触媒の例として  
40 は、ジブチル-ジラウレートビスマスおよびビス-アセチルアセトナト-ジブチルビスマス等の有機ビスマス化合物を挙げることができ、アルミニウム系金属触媒の例としては、トリアセチルアセトナトアルミニウム、モノブトキシ-ジアセチルアセトナトアルミニウムおよびモノアセト酢酸エチル-ビスアセチルアセトナトアルミニウム等のアルミニウムキレート類を挙げることができる。これらの反応促進触媒は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。このような反応促進触媒は、式  
50 〔I〕で表される化合物100重量部に対して、通常は

10～0.001重量部、好ましくは1～0.01重量部の範囲内の量で使用することができる。

【0078】上記の硬化性重合体は、1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下、好ましくは分子量100～1000の化合物〔C〕と共に使用することによりこれらと反応して硬化するとの特性を有する。このような1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する特定の分子量を有する化合物〔C〕は、通常はシランカップリング剤として知られており、本発明では、一般にシランカップリング剤として用いられている化合物を使用することができる。

【0079】ここで使用することができるシランカップリング剤に特に制限はないが、この硬化性アクリル系重合体と共に使用することが好ましいシランカップリング剤の例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、β-（3,4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメトキシシランおよびγ-クロロプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0080】これらのシランカップリング剤は、硬化性アクリル系重合体100重量部に対して、通常は0.1～200重量部、好ましくは1～50重量部の範囲内の量で使用することができる。このようなシランカップリング剤に上述のアクリル系重合体を少量ずつ添加することにより、アクリル系重合体にシランカップリング剤の有する反応性シリル基の一部が結合して、アクリル系重合体に反応性シランカップリング剤をその活性を損なうことことなく導入することができる。

【0081】本発明の硬化性組成物は、上述した反応性アクリル系重合体および／または硬化性アクリル系重合体と、上記1分子内に2つ以上の反応性シリル基を有する分子量50000以下の化合物〔C〕（すなわちシランカップリング剤）とからなる。このような本発明の硬化性組成物は、上記成分を混合することにより、あるいは大気中の水分を吸収しながら架橋構造を形成することにより硬化するとの特性を有する。この硬化反応は室温で進行することから、本発明の硬化性組成物では、貯蔵中あるいは移送中など、この組成物を使用する前に硬化することがなく、しかも、使用の際には迅速に硬化することが好ましく、通常は反応性あるいは硬化性アクリル系重合体が大気と接触しないように梱包すると共に、反応促進触媒、シランカップリング剤と、硬化性組成物あ

るいは硬化性アクリル系重合体とが接触しないように個別に梱包されていることが好ましい。こうした別包された各成分は、使用前に開封されて混合して使用する。

【0082】なお、本発明の硬化性組成物には、有機溶媒が含有されていないことが好ましいが、必要により、有機溶媒が含有されていてもよい。また、本発明の硬化性組成物には、上記成分のほかに、粘度調整剤、粘度調整用溶剤、可塑剤、炭酸カルシウムなどの充填剤、表面处理済みのシリカ、酸化防止剤、UV吸収剤、ラジカルトラップ剤、消泡剤、タレ防止剤、ワキ防止剤、チキソ剤、顔料、染料などを配合することもできる。

【0083】本発明の硬化体は、上記反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、および硬化性組成物のいずれかまたはこれらを組み合わせて使用し、これら自己縮合により、あるいは配合成分により架橋反応により硬化した硬化物である。この硬化体は、通常は用いたアクリル系単量体の組成により、高い硬度を有す剛性体から、柔らかく軟質性の重合体となり、いずれの重合体も良好な弾性と可撓性とを有している。さらにアクリル系単量体、低分子アクリル系重合体、その他の重合性成分とさらに反応するとの特性を有している。

【0084】しかもこの硬化体は、塊状重合または溶液重合により製造されることから、乳化重合、分散重合等により製造される重合体に含有されている分散剤、界面活性剤などの親水性成分を有しておらず、優れた耐水性を有し、しかもこの優れた耐水性が経時的に変化しにくい。本発明の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体には、触媒として使用される式【I】で表される有機金属化合物、あるいは、この有機金属化合物を構成する有機金属、この金属が他の成分と結合した化合物、あるいは金属が使用した触媒量に対応した量で残留している。この有機金属化合物、金属あるいはこの金属を含む化合物は、得られた重合体を有機溶媒などに溶解して有機金属化合物を分離するなど、通常の脱灰工程により除去することもできるが、シリル基を有するチオール類が存在しなければ、有効な反応触媒としては機能しないこと、この有機金属化合物の量が非常に少量であることから、特にこの有機金属化合物を分離することを必要とするものではないが、必要により脱灰して除去することもできる。

【0085】上述した本発明の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体は、それぞれ単独であるいはこれらを組み合わせて、種々の用途における主成分として使用することができる。すなわち、本発明の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体は、弾性および可撓性を有する樹脂であり、しかもその分子量や樹脂溶液中の樹脂濃度などを調整することにより、ペレット状の固形物から粘稠な液体まで様々な形態で得られる。しかも、この重合体は反応性シリル基を有するチ

オール類等に起因する反応性を有していることから、この重合体は依然として反応性を有しており、反応促進触媒、カップリング剤により、あるいは自己縮合して反応硬化させることができる。

【0086】そして、本発明の重合体あるいは硬化体は、塊状重合または溶液重合により製造されることから、乳化重合、分散重合等により製造される重合体に含有されている分散剤、界面活性剤などの親水性成分を含有していない。このため本発明の重合体あるいは硬化体を主成分として用いて得られた硬化物は、良好な耐水性を示し、さらに非常に緻密な硬化物であり、しかも可撓性を有すると共に弾性を有するというアクリル系重合体として極めて特異的な性状を示す。

【0087】本発明では、こうしたこの重合体あるいは硬化体の有する特異的特性を利用して、この重合体あるいは硬化体を種々の用途を提供する。本発明の塗料は、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の少なくともいずれかを主成分として含有するものであり、通常は染料あるいは顔料などの色材を含有している。本発明の塗料は、有機溶媒に上記成分を溶解もしくは分散したものであってもよいが、塊状重合にて得られた重合体も分子量が充分小さい場合、粘稠な液体であることから、無溶剤型の塗料とすることができる。そして、この溶媒を実質的に含有しない塗料は、粘稠な液体であり、通常は、良好なセルフレベルリング性を有している。

【0088】本発明の接着剤は、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の少なくともいずれかを主成分として含有している。この接着剤は、反応硬化性の接着剤であり、しかも硬化体が可撓性および弾性を有することが多く、従って本発明の接着剤によれば、接着により生ずる内部応力を拡散することができる。

【0089】本発明の粘着剤は、同様に、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の少なくともいずれかを主成分として含有するものであり、他の接着剤中などに配合することにより、良好なタック性を付与することができる。本発明の表面被覆剤は、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の少なくともいずれかを主成分として含有するものであり、被覆される対象の表面に薄膜を形成して被覆対象物の表面を保護する。特に本発明の表面被覆剤は、可撓性および弾性を有することから、被覆対象物が可動部を有するようなもの、あるいはその形態が変化するものであっても良好に被覆することができる。また、本発明の表面被覆剤は、良好な透明性を有していることから、被覆対象物の色調などを損なうことなく、被覆することができる。更には、アクリル樹脂の骨格と、架橋点となるシロキサン



品性、耐UV変色性を示す。また、反応活性点として、活性の高いアルコキシシリル基を有していることから、ガラスやコンクリート、鋼板等の無機材料表面にも従来にない良好な接着性を有している。

【0090】本発明のフィルムは、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の少なくともいずれかを主成分として含有するものであり、透明性に優れていると共に、このフィルムは可撓性および弾性を有している。また、アクリルの骨格とシロキサンとの架橋点を有していることから、優れた耐光性を有す。

【0091】本発明のシーリング剤は、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の少なくともいずれかを主成分として含有するものであり、必要により、充填剤、タレ防止剤、顔料、酸化防止剤等を配合することができる。本発明のシーリング剤は、実質的に有機溶媒を含有せず、自己硬化することから、非常に密閉性がよい。また、このシーリング剤は、可撓性および弾性を有することから、形態追随性がよく、シーリングされる部分の形態に拘わらず非常に高い精度でシーリングをすることができる。

【0092】また、本発明の高分子シランカップリング剤は、前記の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の少なくともいずれかを主成分として含有するものであり、この高分子シランカップリング剤は、重合性アクリル単量体の組成や極性基を調整することにより、複数の官能基を有すカップリング剤となり、通常のシランカップリング剤を複数用いて、接着信頼性を向上させずとも、この高分子シランカップリング剤を用いることで、充分な接着信頼性を得ることができる。また、この高分子シランカップリング剤を用いた樹脂は、通常のシランカップリング剤を用いた樹脂と比べて、有機化合物に対する遮蔽効果が向上するため、プライマーとしての効果を有している。すなわち、本発明の高分子シランカップリング剤は、通常のシランカップリング剤に比べ、添加効果が大きく、良好なカップリング効果が得られる。

【0093】本発明の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物、硬化体の用途は、上記詳述したものに限らず、さらに、本発明の重合体が、硬化性を有するとの特性を利用した用途、あるいは、硬化体の弾性を利用した用途、さらにこの重合体が粘稠な液体であることを利用した用途等の使用することができる。例えば、粘着剤、接着剤、塗料用ビヒクル、プライマー用樹脂、インキ用バインダー、セメントやモルタル、金属、ガラス等の無機材料表面の被覆コーティング樹脂、シート成形品（例；通気性シート、保護シート、遮水シート、制振シート、転写シート、調光シート、帯電防止シート、導電シート、養生シート、遮音シート、遮光シート、化粧シート、マーキングシート、難燃シ

ト）、フィルム成形品（例；マーキングフィルム、保護フィルム、インキ定着フィルム、ラミネートフィルム）、発泡体（硬質発泡体、軟質発泡体、半硬質発泡体、難燃発泡体などを含む）、反応性可塑剤、可塑剤、希釈剤、相溶化剤、ポリマー型のシランカップリング剤、シリカ被覆剤、中間原料として、シリコン樹脂のグラフト剤やブロック剤、シリコンゴムの変性剤等としての変性樹脂用原料、マクロマーとしての各種ブロックポリマーなどの樹脂用原料または、改質用原料、添加剤、更には、繊維改質剤、繊維表面処理剤、紙加工剤、紙改質剤、界面活性剤、分散安定剤、分散媒、溶剤、粘度調整剤、吸着剤、毛髪処理剤、トナー用添加剤、帯電制御剤、帯電防止剤、低収縮剤、防曇剤、防汚剤、親水性付与剤、親油性付与剤、医薬担体、農薬用担体、化粧品用配合剤、滑剤、ポリマーアロイ用添加剤、ゲルコート剤、FRP用樹脂、FRP樹脂用添加剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用樹脂添加剤、注入成型品用樹脂、UV・EV硬化樹脂用原料、粘着付与剤、各種バインダー（例；磁気記録媒体用バインダー、 casting用バインダー、焼成体用バインダー、グラスファイバーサイジング材用バインダー）、RIM用ウレタン改質剤、合わせガラス用樹脂、制振材、遮音材、分離膜用樹脂、防音材、吸音材、人工皮革、人工皮膚、合成皮革、各種工業用部品、日用品、トイレタリー用成型品、アクリルシリコンゴム、アクリルシリコンゴム改質剤、アクリルシリコンフォーム改質剤、シリコンゴム改質剤、シリコンフォーム可塑剤、シリコンフォーム改質剤、アクリルゴム改質剤などとして使用することができる。

【0094】

【発明の効果】本発明の反応性アクリル系重合体、硬化性アクリル系重合体、硬化性組成物および硬化体は、所謂メタロセン系化合物である式〔I〕で表される有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類とを用いて、重合性不飽和結合を有する化合物を重合させたアクリル系重合体を基本とするものであり、重合体の少なくとも1の末端には反応性シリル基を有するチオール類に由来する成分単位が結合している。この成分単位が導入された重合体において、導入されたシリル基は、導入反応によってもその反応性が損なわれることなく、反応性シリル基は依然として活性である。従って、重合体の末端に導入された反応性シリル基を有するチオール類に由来する反応性シリル基を利用して、このアクリル系重合体に架橋反応を形成することができ、こうして架橋反応を形成することにより、このアクリル系重合体を硬化させることができる。

【0095】また、主鎖に反応性シリル基を有する基を導入した重合体は、上記のような反応性シリル基を有するチオール類に由来する分子末端の反応性シリル基に加えて、主鎖も反応活性を有するようになり、このアクリル系重合体の有する硬化性はさらに良好なものとなる。



本発明の反応性アクリル系重合体あるいは硬化性アクリル系重合体は、シランカップリング剤のように他と架橋構造をより容易に形成することができる化合物と結合し、こうして他の架橋剤に由来する構造を導入することにより、その反応硬化性はさらに向上する。

【0096】本発明の反応性アクリル系重合体および硬化性アクリル系重合体は、通常は、粘稠な液体であり、他の成分と容易に混合することができる。そして、この粘稠な液体であるとの特性を利用して、溶剤を実質的に含有しない、塗料、接着剤、粘着剤、シーリング剤、高分子シランカップリング剤などとして使用することができる。また、この重合体が架橋硬化するとの特性を利用して、シーリング剤、フィルム、表面被覆剤などとして使用することができる。

【0097】特に本発明の硬化体は、弾性を有すると共に可撓性を有しており、従来のアクリル系重合体とは著しく異なる特性を有している。また、本発明では、特定の有機金属化合物と反応性シリル基を有するチオール類からなる触媒を用いて重合性不飽和結合含有化合物を塊状重合することにより得られるものであり、こうした触媒を用いることにより、従来は反応が暴走して制御することができなかった反応性の高い単量体を用いて実質的に反応溶媒を使用することなく塊状重合によって重合体を得ることもでき、また、得られた重合体は反応性を有する新規な重合体となる。

【0098】

【実施例】次に本発明の実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0099】

#### 【実施例1】重合体の製造

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、メチルメタクリレート100重量部と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20重量部、及び金属触媒としてルテノセンジクロライド0.1重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。

【0100】次いで、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン20重量部を攪拌下にフラスコ内に一気に添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン20重量部を添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が80℃に維持できるように、加熱および冷却を4時間行った。さらに、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン20重量部を攪拌下に5分かけてフラスコ内に追加添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン20重量部全量を追加添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が90℃に維持できるように、さらに冷却および加温を行いながら、反応を4時間行った。

【0101】上記のようにして合計で8時間5分間の反

応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液（95%THF溶液）を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。

【0102】その結果、重合率が78%の反応物が得られ、この重合に際して重合反応の暴走は全く認められなかった。続いて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存モノマー、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は96.3%であった。

【0103】また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量は、 $M_w = 1400$ 、 $M_n = 900$ であり、分散指数=1.6であり、23℃における粘度は7500センチボイズ(cps)であった。

【0104】

【比較例1】実施例1で採用した処方において、ルテノセンジクロライドを添加しなかった以外は、同様の操作を行った結果、ガスクロマトグラフィーにより測定した重合率は6%であった。

【0105】

【比較例2】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、メチルメタクリレート100重量部と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20重量部およびノルマルドデシルメルカブタン20重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。

【0106】次いで、攪拌下にラジカル重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部をフラスコ内に添加した。その後、30分毎にアゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を添加しながら攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が80℃に維持できるように、冷却および加温を4時間行った。さらに、十分に窒素ガス置換したノルマルドデシルメルカブタン20重量部を攪拌下に5分かけてフラスコ内に追加添加した。ノルマルドデシルメルカブタン20重量部全量を追加添加後、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を追加添加し、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が90℃に維持できるように冷却を行ったが、急激な発熱とともにフラスコ内温度は110℃まで上昇した。さらに20分間冷却を行い、フラスコ内温度を90℃とし、その加温を行いながら、反応を4時間行った。

【0107】上記のようにして合計で8時間25分間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液（95%THF溶液）を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。

【0108】その結果、重合率が87%の反応物が得られ、この重合に際して重合反応は非常に不安定であった。続いて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存モノマー、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は96.3%であった。

【0109】また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 2100$ 、 $M_n = 1000$ であり、分散指数=2.1であり、23℃における粘度は10500センチポイズ(cps)であった。

【0110】

【実施例2】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、メチルメタクリレート50重量部と、スチレン20重量部、ノルマルブチルアクリレート30重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部、及び金属触媒としてチタノセンジクロライド0.1重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を90℃に加

熱した。  
【0111】次いで、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン27重量部を攪拌下にフラスコ内に一気に添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン27重量部を添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が90℃に維持できるように、加熱および冷却を4時間行った。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が110℃に維持できるように、さらに加熱を行いながら、反応を4時間行った。

【0112】上記のようにして合計で8時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。

【0113】その結果、重合率が81%の反応物が得られ、この重合に際して重合反応の暴走は全く認められなかった。続いて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存モノマー、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は97.6%であった。

【0114】また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 1800$ 、 $M_n = 1200$ であり、分散指数=1.5であり、23℃における粘度は13000センチポイズ(cps)であった。

【0115】

【比較例3】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、メチルメタクリレート

50重量部と、スチレン20重量部、ノルマルブチルアクリレート30重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部、ノルマルドデシルメルカブタン25重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を90℃に加熱した。

【0116】次いで、攪拌下にラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド0.05重量部をフラスコ内に添加した。その後、30分毎にベンゾイルパーオキサイド0.05重量部を添加しながら攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が90℃に維持できるように、冷却および加温を4時間行った。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が110℃に維持できるように加温を行い、2時間反応を進行させた。その後、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部を添加したところ、急激な発熱とともにフラスコ内温度は150℃まで上昇した。そこで、冷却を30分間行い、フラスコ内温度が110℃となるよう調整した。その後、加温を行いながら、反応を1時間行った。

【0117】上記のようにして合計で7時間30分間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。

【0118】その結果、重合率が92%の反応物が得られ、この重合に際して重合反応は非常に不安定であった。続いて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存モノマー、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は96.3%であった。

【0119】また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 5800$ 、 $M_n = 1400$ であり、分散指数=4.2であり、23℃における粘度は27000センチポイズ(cps)であり、ゲル物の発生が見られた。

【0120】

【実施例3】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、ノルマルブチルアクリレート70重量部と、スチレン30重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部、及び金属触媒としてチタノセンジクロライド0.1重量部、更に有機溶剤として酢酸エチル60重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を70℃に加熱した。

【0121】次いで、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.5重量部を攪拌下にフラスコ内に一気に添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.5重量部を添加後、攪拌中のフ



ラスコ内の内容物の温度が70℃に維持できるように、加熱および冷却を4時間行った。さらに、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が90℃に維持できるように、加熱を行い2時間重合反応を継続した。その後、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.1重量部添加し、更に1時間重合を継続し、残存モノマーを減少させた。

【0122】上記のようにして合計で7時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し重合を終了した。こうして得られた反応物の酢酸エチル溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し重合率を求めた。その結果、重合率が98.7%の反応物が得られた。また、この重合に際して重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0123】こうして得られた重合体の150℃加熱により、固形分を求めたところ、66.7%であった。また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 34000$ 、 $M_n = 18000$ であり、分散指数=1.9であり、23℃における粘度は2300センチポイズ(cps)であった。

【0124】

【比較例4】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、ノルマルブチルアクリレート70重量部と、スチレン30重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部、及びノルマルドデシルメルカブタン1.5重量部、更に有機溶剤として酢酸エチル60重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を70℃に加熱した。

【0125】次いで、攪拌下にラジカル重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル0.05重量部をフラスコ内に添加した。その後、30分毎にアゾビスイソブチロニトリル0.05重量部を添加しながら攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が70℃に維持できるように、冷却および加温を4時間行った。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が85℃に維持できるように加温を行い、2時間反応を進行させた、その後、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を添加しフラスコ内温度が85℃となるよう冷却および加温を行い調整しながら重合を更に1時間行い、残存モノマーを減少させた。

【0126】上記のようにして合計で7時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し重合を終了した。こうして得られた反応物の酢酸エチル溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し重合率を求めた。その結果、重合率が98.2%の反応物が得られた。また、この重合に際して重合反応の暴走は認められなかった。

【0127】こうして得られた重合体の150℃加熱により、固形分を求めたところ、66.7%であった。ま

た、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 45000$ 、 $M_n = 19000$ であり、分散指数=2.4であり、23℃における粘度は2700センチポイズ(cps)であった。

【0128】

【実施例4】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、メチルアクリレート100重量部と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.0重量部、及び金属触媒としてクロモノセンジクロライド0.5重量部、更に有機溶剤として酢酸エチル60重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を70℃に加熱した。

【0129】次いで、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.2重量部を攪拌下にフラスコ内に一気に添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.2重量部を添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が70℃に維持できるように、加熱および冷却を4時間行った。さらに、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が85℃に維持できるように、加熱を行い2時間重合反応を継続した。その後、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.1重量部添加し、更に1時間重合を継続し、残存モノマーを減少させた。

【0130】上記のようにして合計で7時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し重合を終了した。こうして得られた反応物の酢酸エチル溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し重合率を求めた。その結果、重合率が97.6%の反応物が得られた。また、この重合に際して重合反応の暴走は全く認められなかった。

【0131】こうして得られた重合体の150℃加熱により、固形分を求めたところ、63.1%であった。また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 46000$ 、 $M_n = 21000$ であり、分散指数=2.2であり、23℃における粘度は3200センチポイズ(cps)であった。

【0132】

【比較例5】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、メチルアクリレート100重量部と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.0重量部、及びノルマルドデシルメルカブタン1.2重量部、更に有機溶剤として酢酸エチル60重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を70℃に加熱した。

【0133】次いで、攪拌下にラジカル重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル0.05重量部をフラスコ内に添加した。その後、30分毎にアゾビスイソブチロニトリル0.05重量部を添加しながら攪拌中のフ

ラスコ内の内容物の温度が70℃に維持できるように、冷却および加温を4時間行った。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が85℃に維持できるように加温を行い、2時間反応を進行させた。その後、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を添加しフラスコ内温度が85℃となるよう冷却および加温を行い調整しながら重合を更に1時間行い、残存モノマーを減少させた。

【0134】上記のようにして合計で7時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し重合を終了した。こうして得られた反応物の酢酸エチル溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し重合率を求めた。その結果、重合率が97.2%の反応物が得られた。また、この重合に際して重合反応の暴走は認められなかった。

【0135】こうして得られた重合体の150℃加熱により、固形分を求めたところ、662.0%であった。また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 67000$ 、 $M_n = 22000$ であり、分散指数=3.1であり、23℃における粘度は3400センチポイズ(cps)であった。

【0136】

【実施例5】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、エチルアクリレート100重量部と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5重量部、及び金属触媒としてジルコノセンジクロライド0.2重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を65℃に加熱した。

【0137】次いで、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン2.0重量部を攪拌下にフラスコ内に一気に添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン2.0重量部を添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が65℃に維持できるように、加熱および冷却を2時間行った。その後さらに、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.4重量部を攪拌下のフラスコ内に一気に追加添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.4重量部を追加添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が75℃に維持できるように、さらに冷却および加温を行いながら、反応を2時間行った。その後、フラスコ内の内容物の温度が90℃に維持できるように、加温を行いながら反応を4時間行った。

【0138】上記のようにして合計で8時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。

【0139】その結果、重合率が73%の反応物が得られ、この重合に際して重合反応の暴走は全く認められな

かった。続いて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存モノマー、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は98.3%であった。

【0140】また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 12000$ 、 $M_n = 7200$ であり、分散指数=1.6であり、23℃における粘度は63000センチポイズ(cps)であった。

【0141】

【比較例6】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、エチルアクリレート100重量部と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5重量部、およびノルマルドデシルメルカブタン2.0重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を65℃に加熱した。

【0142】次いで、攪拌下にラジカル重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル0.05重量部をフラスコ内に添加した。その後、30分毎にアゾビスイソブチロニトリル0.01重量部を添加しながら攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が65℃に維持できるように、冷却を2時間行った。さらに、十分に窒素ガス置換したノルマルドデシルメルカブタン1.4重量部を攪拌下に一気にフラスコ内へ追加添加した。ノルマルドデシルメルカブタン1.4重量部を追加添加後、直ちにアゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を追加添加し、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が75℃に維持できるように冷却を行ったが、急激な発熱とともにフラスコ内温度は95℃まで上昇し反応が暴走しになった為、反応物にベンゾキノン溶液(80%キシレン溶液)を40重量部添加して重合反応を強制的に停止した。

【0143】こうして得られた暴走反応物のキシレン溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。その結果、重合率が54%の反応物が得られた。この重合に際して重合反応は非常に危険で不安定な状態であった。続いて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存モノマー、残存チオール化合物を除去した。

【0144】こうして得られた重合体の150℃加熱残分は97.3%であった。また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 21000$ 、 $M_n = 6300$ であり、分散指数=3.4であり、ややゲル状のポリマーであった。23℃における粘度は87000センチポイズ(cps)であった。

【0145】

【実施例6】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および環流冷却管を備えたフラスコに、ブチルアクリレート8



0重量部と、ジメチルアミノエチルアクリレート10重量部、アクリル酸アמיד10重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20重量部、及び金属触媒としてクロモノセン0.2重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。

【0146】次いで、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン15重量部を攪拌下にフラスコ内に一気に添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン15重量部を添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が80℃に維持できるように、加熱および冷却を2時間行った。その後さらに、十分に窒素ガス置換した3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5重量部を攪拌下のフラスコ内に一気に追加添加した。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5重量部を追加添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が95℃に維持できるように、さらに冷却および加温を行いながら、反応を2時間行った。その後、フラスコ内の内容物の温度が100℃に維持できるように、加温を行いながら反応を4時間行った。

【0147】上記のようにして合計で8時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液（95%THF溶液）を20重量部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。

【0148】その結果、重合率が87%の反応物が得られ、この重合に際して重合反応の暴走は全く認められな\*

表 1

	主剤	顔料	硬化促進剤	硬化性	密着性	可撓性	光沢性
実施例7	アクリル重合体 (実施例1) 100重量部	酸化チタン 80重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	AA	AA	BB	AA
比較例7	アクリル重合体 (比較例2) 100重量部	酸化チタン 80重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	CC	BB	DD	CC

【0153】なお、上記表1において、硬化性、被着体密着性、膜可撓性、膜光沢および評価方法並びに記号は次の通りである。

・硬化性：塗膜表面のタック感を指触により評価した。

AA・・・タックなし。

BB・・・わずかにタックあり。

【0154】CC・・・タック感がある。

DD・・・明らかにタックがある。

・被着体密着性：塗膜表面をガラス棒でしごき、塗膜の浮き等の状態を目視により観察評価した。

AA・・・塗膜の浮き等は全く見られない。

\*かった。続いて得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらTHFおよび残存モノマー、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150℃加熱残分は98.9%であった。

【0149】また、得られた重合体についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量は、 $M_w=2700$ 、 $M_n=1500$ であり、分散指数=1.8であり、23℃における粘度は5700センチポイズ(cps)であった。

【0150】

【実施例7および比較例7】塗料

容量200ミリリットルのビーカーに、塗料用ビヒクル成分として、各種重合体を100重量部と、この樹脂成分に対して、顔料として酸化チタン微粒子80重量部、また、硬化促進剤触媒としてテトラブトキシチタン1.0重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまで、ミキサーにて攪拌混合して粘稠な組成物（塗料組成物）を得た。

【0151】得られた組成物を0.5mm厚さの鉄板表面にバーコーターを用いて、塗布厚20 $\mu$ mに塗布した。さらに、こうして組成物を塗布した鉄板を23℃の温度で4時間放置した後、乾燥機で100℃で30分間加熱して焼き付け処理を行った。得られた塗膜の特性は次の通りである。

【0152】

【表1】

【0155】BB・・・塗膜にわずかに浮き等が見られる。

CC・・・塗膜に部分的な浮きが見られる。

DD・・・塗膜の相当部分に浮き上がりがみられる。

・膜可撓性：塗工面を上面として、鋼板を90度に塗工していない面側に曲げ、塗膜のひび割れ度合いを目視により観察評価した。

【0156】AA・・・塗膜が鋼板の屈曲に追随しひび割れなどは生じない。

BB・・・塗膜は鋼板の屈曲に追随するが僅かにひび割れが生ずる。

CC・・・塗膜の鋼板屈曲に対する追随性が低くひび割れが生ずる。

DD・・・塗膜に鋼板屈曲追随性がなく、相当ひび割れが生ずる。

・膜光沢性：塗膜の光沢度合いを目視により観察評価した。

【0157】AA・・・非常に良好な光沢がある。

BB・・・光沢はあるが「AA」と比較すると光沢性は劣る。

CC・・・多少の光沢はある。

DD・・・全く光沢がない。

上記の実施例および比較例との対比から本発明の塗料は、非常に優れた硬化性と可撓性を有し、また光沢性の高い塗膜を形成することができ、また、本発明の塗料は無溶剤である。

【0158】

【実施例8および比較例8】接着剤

\*

表 2

	主剤	充填剤	硬化剤	硬化性	接着性	耐剥離性	耐熱性
実施例8	アクリル重合体 (実施例2) 100重量部	重質炭酸カルシウム 50重量部 軽質炭酸カルシウム 40重量部	テトラブトキシチタン 2.0重量部	AA	AA	CC	AA
比較例8	アクリル重合体 (比較例3) 100重量部	重質炭酸カルシウム 50重量部 軽質炭酸カルシウム 40重量部	テトラブトキシチタン 2.0重量部	CC	CC	CC	CC

【0161】なお、上記表2において、硬化性、接着性、耐剥離性、耐熱性および評価方法並びに記号は次の通りである。

・硬化性：200ミリリットルビーカーにて調整した試料を23℃の室温にて放置し、ガラス棒が刺さらなくなるまでの時間を測定し評価した。

AA・・・1時間以内

BB・・・4～1時間

CC・・・8～4時間

DD・・・8時間以上

・接着性：23℃の室温下にて、貼り合わせた鉄板の片方を固定し、固定していない鉄板片へ、水平方向へ加重が掛かるよう2kgの重りをかけ、試料が破壊し、重りが落下するまでの時間を測定し評価した。

【0162】AA・・・2週間以上落下しない。

BB・・・1～2週間で落下。

CC・・・3日～1週間で落下。

DD・・・3日以内に落下。

・耐剥離性：23℃の室温下にて、貼り合わせた鉄板の片方を固定し、固定していない鉄板片を垂直方向へ加重

\*容量200ミリリットルのビーカーに、接着剤用樹脂成分として、各種重合体を100重量部と、この樹脂成分に対して、充填剤として重質炭酸カルシウム50重量部及び軽質炭酸カルシウム40重量部、また、硬化促進剤触媒としてテトラブトキシチタン2.0重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまで、ミキサーにて攪拌混合して粘稠な組成物（接着剤組成物）を得た。

【0159】得られた組成物を0.5mm厚さ、50mm×100mmの鉄板表面に櫛目ヘラを用いて、塗布厚100μm、塗布面積50mm×50mmになるよう塗布した。その後、直ちに接着成分の塗工面に、0.5mm厚の鉄板を貼り合わせ、これら試料を23℃の温度にて1週間養生し、接着性能を評価した。得られた特性は次の通りである。

【0160】

【表2】

が掛かるよう1kgの重りをかけ、試料が破壊し、重りが落下するまでの時間を測定し評価した。

【0163】AA・・・3日以上落下しない。

BB・・・1～3日で落下。

CC・・・2時間～1日で落下。

DD・・・2時間以内に落下。

・耐熱性：80℃の温度条件下において接着性の測定方法と同様に評価した。

【0164】AA・・・1週間以上落下しない。

BB・・・1週間～3日で落下。

CC・・・1日～3日で落下。

DD・・・1日以内に落下。

上記の実施例および比較例との対比から本発明の接着剤は、非常に優れた硬化性と接着性、耐熱性を有し、また、本発明の接着剤は無溶剤である。

【0165】

【実施例9および比較例9】粘着剤

容量200ミリリットルのビーカーに、粘着剤用樹脂成分として、各種重合体を100重量部と、この樹脂成分に対して、硬化促進剤触媒としてジブチルジラウリン酸



CC・・・塗膜の鋼板屈曲に対する追従性が低くひび割れが生ずる。

DD・・・塗膜に鋼板屈曲追従性がなく、相当ひび割れが生ずる。

・膜光沢性：塗膜の光沢度合いを目視により観察評価した。

【0157】AA・・・非常に良好な光沢がある。

BB・・・光沢はあるが「AA」と比較すると光沢性は劣る。

CC・・・多少の光沢はある。

DD・・・全く光沢がない。

上記の実施例および比較例との対比から本発明の塗料は、非常に優れた硬化性と可撓性を有し、また光沢性の高い塗膜を形成することができ、また、本発明の塗料は無溶剤である。

【0158】

【実施例8および比較例8】接着剤

\*

表 2

	主剤	充填剤	硬化促進剤	硬化性	接着性	耐剥離性	耐熱性
実施例8	アクリル重合体 (実施例2) 100重量部	重質炭酸カルシウム 50重量部 軽質炭酸カルシウム 40重量部	テトラブトキシチタン 2.0重量部	AA	AA	CC	AA
比較例8	アクリル重合体 (比較例3) 100重量部	重質炭酸カルシウム 50重量部 軽質炭酸カルシウム 40重量部	テトラブトキシチタン 2.0重量部	CC	CC	CC	CC

【0161】なお、上記表2において、硬化性、接着性、耐剥離性、耐熱性および評価方法並びに記号は次の通りである。

・硬化性：200ミリリットルビーカーにて調整した試料を23℃の室温にて放置し、ガラス棒が刺さらなくなるまでの時間を測定し評価した。

AA・・・1時間以内

BB・・・4～1時間

CC・・・8～4時間

DD・・・8時間以上

・接着性：23℃の室温下にて、貼り合わせた鉄板の片方を固定し、固定していない鉄板片へ、水平方向へ加重が掛かるよう2kgの重りをかけ、試料が破壊し、重りが落下するまでの時間を測定し評価した。

【0162】AA・・・2週間以上落下しない。

BB・・・1～2週間で落下。

CC・・・3日～1週間で落下。

DD・・・3日以内に落下。

・耐剥離性：23℃の室温下にて、貼り合わせた鉄板の片方を固定し、固定していない鉄板片を垂直方向へ加重

\*容量200ミリリットルのビーカーに、接着剤用樹脂成分として、各種重合体を100重量部と、この樹脂成分に対して、充填剤として重質炭酸カルシウム50重量部及び軽質炭酸カルシウム40重量部、また、硬化促進剤触媒としてテトラブトキシチタン2.0重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまで、ミキサーにて攪拌混合して粘稠な組成物（接着剤組成物）を得た。  
【0159】得られた組成物を0.5mm厚さ、50mm×100mmの鉄板表面に櫛目ヘラを用いて、塗布厚100μm、塗布面積50mm×50mmになるよう塗布した。その後、直ちに接着成分の塗工面に、0.5mm厚の鉄板を貼り合わせ、これら試料を23℃の温度にて1週間養生し、接着性能を評価した。得られた特性は次の通りである。

【0160】

【表2】

\*

が掛かるよう1kgの重りをかけ、試料が破壊し、重りが落下するまでの時間を測定し評価した。

【0163】AA・・・3日以上落下しない。

BB・・・1～3日で落下。

CC・・・2時間～1日で落下。

DD・・・2時間以内に落下。

・耐熱性：80℃の温度条件下において接着性の測定方法と同様に評価した。

【0164】AA・・・1週間以上落下しない。

BB・・・1週間～3日で落下。

CC・・・1日～3日で落下。

DD・・・1日以内に落下。

上記の実施例および比較例との対比から本発明の接着剤は、非常に優れた硬化性と接着性、耐熱性を有し、また、本発明の接着剤は無溶剤である。

【0165】

【実施例9および比較例9】粘着剤

容量200ミリリットルのビーカーに、粘着剤用樹脂成分として、各種重合体を100重量部と、この樹脂成分に対して、硬化促進剤触媒としてジブチルジラウリン酸

スズ0.1重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまで、ミキサーにて攪拌混合して粘稠な組成物（粘着剤組成物）を得た。

【0166】得られた組成物を剥離剤処理をされたPETフィルム上に、乾燥後の樹脂分の膜厚が、25 $\mu$ mになるよう、ドクターブレードで塗布し、オープンにて8\*

表 3

	主剤	硬化促進剤	ボールタック	粘着力	保持力
実施例9	アクリル重合体 (実施例3) 100重量部	ジブチルジ ウリン酸スズ 0.1重量部	11	480 af	2.0mm
比較例9	アクリル重合体 (比較例4) 100重量部	ジブチルジ ウリン酸スズ 0.1重量部	15	220 cf	5min 落下

【0168】なお、上記表3において、ボールタック、粘着力、保持力および評価方法は次の通りである。

・ボールタック：23℃の室温下において、各試料を25mm幅、100mm長に裁断し、角度30°の傾斜を付けたガラス板上に粘着剤層面を上向けにして試料を固定した。試料の上方には助走距離として100mm確保出来るようにPETフィルムを貼り付け、ボールタック評価用のボールを助走用のフィルム端から静かに転がし、5回中3回以上、粘着剤層で止まるボールナンバーをボールタック値とした（J. dow法に準拠）。

【0169】・粘着力：23℃の室温下にて、230番の研磨紙にて表面を十分研磨し、酢酸エチルにて表面を十分清浄したSUS板に、貼り付け幅25mmにて粘着剤試料を貼り付け、十分に圧着した。そのまま20分間放置し、300mm/minの速度で角度180°方向へ剥離した。その際の引き剥がし強度を粘着力として測定、評価した。強度は、g/25mmの単位にて表示する。

【0170】また、目視により剥離状態を観察し、粘着剤層の凝集破壊の場合はcfと、粘着剤と被着体表面の海面破壊の場合はafと表記した。・保持力：23℃の室温下にて、230番の研磨紙にて表面を十分研磨し、酢酸エチルにて表面を十分清浄したSUS板に、貼り付け面積25mm×25mmになるよう粘着剤試料を貼り付け、十分に圧着した。そのまま1時間放置後、40℃のオープンへ貼り付け試料を20分間放置した。その

\*0℃、2分間乾燥処理を行い溶剤を揮発させた。その後、樹脂面に25 $\mu$ m厚のPETフィルムをラミネートし、得られた試料を23℃で1週間養生し、接着性能を評価した。得られた特性は次の通りである。

【0167】

【表3】

20 後、貼り付け試料の垂直方向へ1kgの荷重をかけ、重りが落下するまでの時間、または、1時間後のズレた距離を測定し、評価した。

【0171】上記の実施例および比較例との対比から本発明の粘着剤は、非常に優れた粘着力、ボールタック値を有し、なおかつ保持力の優れた物性を表した。

【0172】

【実施例10および比較例10、11、12】表面被覆剤

容量200ミリリットルのビーカーに、表面被覆剤用樹脂成分として、各種重合体を100重量部と、この樹脂成分に対して、反応性希釈剤として、ノルマルヘキシルトリメトキシシラン30重量部、また、硬化促進剤触媒としてテトラブトキシチタン1.0重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまで、ミキサーにて攪拌混合して組成物（表面被覆剤組成物）を得た。

30 【0173】得られた組成物を30mm厚さのコンクリートブロックに、刷毛にて塗布した。こうして組成物を塗布したコンクリートブロックを23℃の温度で24時間放置し十分硬化養生した。得られた塗膜の特性は次の通りである。なお、比較のため、ノルマルヘキシルトリメトキシシラン単体を同様に刷毛塗りした試料と、樹脂等を塗布しないままの試料も同時比較した。

40 【0174】

【表4】

表 4

	主剤	希釈剤	硬化剤	硬化性	耐酸性	耐アルカリ性
実施例 10	アクリル重合体 (実施例1) 100重量部	ノルマルヘキシル・ トリメトキシシラン 30重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	AA	AA	AA
比較例 10	アクリル重合体 (比較例2) 100重量部	ノルマルヘキシル・ トリメトキシシラン 30重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	CC	BB	DD
比較例 11	無し	ノルマルヘキシル・ トリメトキシシラン 30重量部	テトラブトキシチタン 1.0重量部	DD	CC	DD
比較例 12	生コンクリートブロックのみ			--	DD	DD

【0175】なお、上記表4において、硬化性、耐酸性、耐アルカリ性および評価方法並びに記号は次の通りである。

・硬化性：塗膜表面のタック感を指触により評価した。

AA・・・タックなし。

BB・・・わずかにタックあり。

【0176】CC・・・タック感がある。

DD・・・表面に樹脂膜が形成されない。

・耐酸性：試料表面を10%硫酸水溶液を含む脱脂綿にて30回擦り、その後水洗し、表面状態を目視により観察評価した。

AA・・・表面状態に異常なし。

【0177】BB・・・表面の塗膜にひび割れが見えたり、コンクリート面からの遊離物が確認できる。

CC・・・表面に粉を噴いたような異物が残り、表面状態が荒れている。

DD・・・表面が著しく荒れる。または表面の一部が溶解してしまう。

・耐アルカリ性：試料表面を10%水酸化カリウム水溶液を含む脱脂綿にて30回擦り、その後水洗し、表面状態を目視により観察評価した。

【0178】AA・・・表面状態に異常なし。

BB・・・表面の塗膜にひび割れが見えたり、コンクリート面からの遊離物が確認できる。

CC・・・表面に粉を噴いたような異物が残り、表面状態が荒れている。

DD・・・表面が著しく荒れる。または表面の一部が溶解してしまう。

【0179】上記の実施例および比較例との対比から本発明の表面被覆剤は、非常に優れた硬化性と耐久性を有

し、またコンクリートのような無機物の表面や内部で強固な硬化樹脂物を形成することができ、良好な被覆剤となる。また、本発明の表面被覆剤は無溶剤である。

【0180】

【実施例11、12および比較例13、14】フィルム容量200ミリリットルのビーカーに、フィルム用樹脂溶液組成物成分として、各種重合体を100重量部と、この樹脂溶液成分に対して、硬化促進剤触媒としてテトラブロボキシチタン0.2重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまで、ミキサーにて攪拌混合して粘稠で透明な組成物（フィルム用樹脂溶液組成物）を得た。また、同様に、容量300ミリリットルのビーカーに、フィルム用樹脂溶液組成物成分として、上記、各種重合体を100重量部と、この樹脂溶液成分に対して、顔料兼充填剤成分として、酸化チタン微粒子45重量部、硬化促進剤触媒としてテトラブロボキシチタン0.3重量部、粘度調整用溶剤成分としてメチルエチルケトン20重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまで、ミキサーにて攪拌混合して粘稠で白色な組成物（フィルム用樹脂溶液組成物）を得た。

【0181】得られた各種組成物を50 $\mu$ m厚のPETフィルム上に、乾燥後の樹脂分の膜厚が、70 $\mu$ mになるよう、ドクターブレードで塗布し、オープンにて80℃、2分間乾燥処理を行い溶剤を揮発させた。その後、樹脂面に25 $\mu$ m厚のPETフィルムをラミネートし、得られた試料を23℃で1週間養生後、ラミネートしたPETフィルムを剥がし、アクリルフィルムとしての性能を評価した。得られた特性は次の通りである。

【0182】

【表5】



51  
表 5

	主剤	充填剤	硬化促進剤	耐熱性	最大延伸率	最大破断強度	ブロッキング性
実施例 1 1	アクリル重合体 (実施例4) 100重量部	無し	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	B B	1300	10.2	B B
比較例 1 3	アクリル重合体 (比較例5) 100重量部	無し	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	D D	2600	2.2	D D
実施例 1 2	アクリル重合体 (実施例4) 100重量部	酸化チタン 微粉体 45重量部	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	A A	1020	13.4	A A
比較例 1 4	アクリル重合体 (比較例5) 100重量部	酸化チタン 微粉体 45重量部	テトラプロポキシチタン 0.6重量部	D D	1800	2.3	C C

【0183】なお、上記表5において、耐熱性、最大延伸率、最大破断強度、ブロッキング性および、評価方法並びに記号、数値は次の通りである。

・耐熱性：各アクリルフィルム試料をステンレス板の上に乘せた状態で、80℃のオープン中で24時間放置した。その後、23℃に戻したフィルムの表面状態・ステンレス板への接着性・指触等によるタック感を確認し評価した。

【0184】A A・・・表面タック無く、ステンレス板への接着等無し、また、外観等の状態に異常なし。

B B・・・表面タック無く外観の状態に異常は無いが、ステンレス板へ貼り付いてしまう。但し、ステンレス板からは簡単に剥がす事が出来る。

C C・・・外観の状態に異常は無いが、表面に若干のタック感があり、ステンレス板へ貼り付いてしまい簡単に剥がす事が出来ない。

【0185】D D・・・外観として荒れた表面状態となり、表面にかなりのタック感がある。更にステンレス板へ強固に接着している。

・最大延伸率：各アクリルフィルム試料を幅30mm、長さ150mmの短冊形に裁断し評価用試料とした。23℃において各評価用試料を評線間距離100mmとし、引っ張り速度100mm/minにて引っ張り試験を行い、フィルム試料が破断するまでの伸びた距離を評線間距離で割り100を掛けた数字を最大延伸率とした。

【0186】・最大破断強度：各アクリルフィルム試料を幅30mm、長さ150mmの短冊形に裁断し評価用試料とした。23℃において各評価用試料を評線間距離100mmとし、引っ張り速度100mm/minにて

引っ張り試験を行い、フィルム試料が破断する際の強度を最大破断強度とした。但し、強度の単位は、kg/cm<sup>2</sup>とした。

【0187】・ブロッキング性：各アクリルフィルム試料を10枚重ね合わせ、40℃の状態に1kg/cm<sup>2</sup>になるよう、プレス機により24時間貼り合わせを行い、その後、23℃の状態に更に24時間放置した試料の状態によりブロッキング性を評価した。

A A・・・試料同士の融着が無く、10枚とも簡単に剥がす事が出来る。

【0188】B B・・・試料同士の融着は無く、10枚とも剥がす事が出来るが、表面に貼り跡が残る。

C C・・・各試料が融着しており、簡単に剥がす事が出来ない。

D D・・・各試料が完全に融解し、一体化してしまっている。

【0189】

【実施例13および比較例15】シーリング材  
容量200ミリリットルのビーカーに、主剤として各重合体組成物100重量部と、充填剤として軽質炭酸カルシウム（平均粒子径：0.2μm）、また、硬化促進剤としてジブチルジラウリン酸スズを配合してビーカー内の樹脂混合物が均一になるまで、ミキサーにて十分に分散混合し、チクソ性のある粘稠な樹脂を調整した。

【0190】続いて、得られた樹脂をポリエチレン性の1mm厚さのスペーサーを4辺に貼着したポリエチレン板に、空気を巻き込まないように、ゆっくりと流し込んだ。樹脂を流し込んだ試料板を温度23℃、湿度65%の状態にて、7日間養生した。7日間養生した試料板を更に40℃にて3日間養生した後、ポリエチレン板から

30

40

50

硬化した樹脂を剥離し、1 mm厚のシーリング材試料を得た。  
【0191】得られたシーリング材試料の特性は次の通りである。  
【0192】  
【表6】

表 6

	主剤	充填剤	硬化剤	硬化性	可撓性	延伸率 (%)	破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 13	アクリル重合体 (実施例5) 100重量部	硬質炭酸カルシウム 80重量部	ジブチルジラクリン酸スズ 0.02重量部	AA	BB	480	13
比較例 15	アクリル重合体 (比較例5) 100重量部	硬質炭酸カルシウム 80部	ジブチルジラクリン酸スズ 0.02重量部	CC	DD	320	8

【0193】なお、上記表6において、硬化性、可撓性、延伸率、破断強度および評価方法並びに記号は次の通りである。  
・硬化性：シーリング材試料表面のタック感を指触により評価した。  
AA・・・タック無し。  
BB・・・わずかにタック有り。  
【0194】CC・・・タック感がある。  
DD・・・明らかにタックがある。  
・膜可撓性：試料を180度に曲げ（ハゼ折り）、試料のひび割れ度合いを目視観察により評価した。  
AA・・・試料にひび割れなどが生じない。  
【0195】BB・・・試料にわずかにひび割れが生じる。

※ CC・・・試料にひび割れが生じる。  
DD・・・試料がひび割れし、破断してしまう。  
・被膜延伸率：得られた試料を3号ダンベル型に切り取り、温度23℃、湿度65%の条件で24時間放置した。引っ張り速度200mm/minの速度にて試料が破断するまで等速で引き延ばし、破断するまでの距離を求め、試料長からの延びを延伸率とした。  
【0196】・被膜破断強度：得られた試料を3号ダンベル型に切り取り、温度23℃、湿度65%の条件で24時間放置した。引っ張り速度200mm/minの速度にて試料が破断するまで等速で引き延ばし、試料が破断した際の強度を求め、試料の延伸方向に対する断面積に対して破断強度とした。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 K 5/541		C 0 8 K 5/56	4 J 0 4 0
5/56		C 0 8 L 33/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 33/00		C 0 9 D 133/00	
C 0 9 D 133/00		C 0 9 J 133/00	
C 0 9 J 133/00		C 0 9 K 3/10	E
C 0 9 K 3/10			G
			Q
			F
		C 0 8 K 5/54	

Fターム(参考) 4H017 AA04 AA25 AA31 AB01 AB14  
AB15 AD05 AE03  
4J002 BG001 BG071 EC077 EE027  
EN007 EX026 EX036 EX066  
EX076 EX086 EZ007 EZ017  
EZ047 FD146 FD157 GH00  
GH01 GJ01 GJ02  
4J015 DA24  
4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A  
AC02A AC09A AC10A AC22A  
AC27A AC28A AC32A AC38A  
AC39A AC42A AC45A BA00A  
BA01B BB00A BB00B BC39B  
CB91C EA01 EB25 EC01  
EC02 EC04 FA02 GA01 GA06  
4J038 CA021 CC081 CE051 CF021  
CG061 CG141 CG161 CG171  
CH031 CH041 CH061 CH081  
CH121 CH131 CH141 CH171  
CH231 CK021 CL001 CM021  
GA02 GA09 GA11 GA12 GA13  
GA15 NA12 PA19 PC02  
4J040 CA031 DF011 DF041 DF051  
DF101 DK021 GA03 GA08  
GA11 GA14 GA15 GA16 GA20  
GA22 GA24 GA30 GA31 JB09  
LA06 MA10  
4J100 AC04Q AE09Q AE18Q AG04Q  
AG08Q AJ01Q AJ02P AJ08Q  
AJ09Q AK01P AK18Q AK31Q  
AK32Q AL03P AL04P AL05P  
AL08P AL08R AL09P AL10P  
AL11P AL62P AL63P AL66P  
AM02Q AM15Q AM21Q AP16R  
AQ15Q AS02Q AS03Q AS04Q  
AS07Q AS15Q BA02P BA03P  
BA03Q BA04P BA04Q BA05P  
BA05Q BA06P BA08P BA77R  
BA85R BB01P BB01Q BB07P  
BC04P BC43P BC54Q BC65P  
CA01 CA04 CA05 CA31 DA01  
DA04 FA04 FA10 JA00 JA01  
JA03 JA05